CHEMISORPTION UND REAKTION VON CO UND NO AN KUPFER- UND NICKELHALTIGEN KATALYSATOREN

REINHARD HIERL

Diss
München
1986

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554616_0048

CHEMISORPTION UND REAKTION VON CO UND NO AN KUPFER- UND NICKELHALTIGEN KATALYSATOREN

DISSERTATION

DER
FAKULTÄT FÜR CHEMIE UND PHARMAZIE
DER
LUDWIG- MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT MÜNCHEN

VORGELEGT VON

REINHARD HIERL

AUS MÜNCHEN

1985

1. Berichterstatter: Prof. Dr. H. Knözinger

2. Berichterstatter: Prof. Dr. G. Ertl

Tag der mündlichen Prüfung: 26.02.86.

Herstellung: Hieronymus Buchreproduktions GmbH, München

Die vorliegende Arbeit wurde am Physikalisch-Chemischen Institut der Universität München unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Knözinger im Zeitraum 1976 - 1981 durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. Knözinger bin ich für die Anregung zu dieser interessanten Arbeit, sein Interesse am Fortgang der Experimente und für wertvolle Diskussionen zu großem Dank verpflichtet.

Weiterhin gilt mein Dank Herrn J. Jugel für die Überlassung seines TI/59 - Rechnerprogramms.

Ferner danke ich der Max-Buchner-Forschungsstiftung und der Hermann-Schlosser-Stiftung für die finanzielle Förderung.

Meiner Familie

INHALTSVERZEICHNIS

ZUSAMMENFASSUNG S. 1

EINLEITUNG S. 6

EXPERIMENTELLE GRUNDLAGEN

A) APPARATUR S. 9

B) SUBSTANZEN S. 15

C) VORBEREITENDE EXPERIMENTE UND UNTERSUCHUNGEN

1) Bestimmung von Laufzeiten S. 20
2) Eichung des Wärmeleitfähigkeitsdetektors S. 24
3) Massendiskriminierung im Separator S. 27
4) Fragmentierungserscheinungen im Massenspektrometer S. 36
5) Langzeitstabilität und Reproduzierbarkeit S. 43
6) Sättigungseffekte im Massenspektrometer S. 52

D) AUSWERTEVERFAHREN

1) Korrekturen der thermischen Desorptionsprofile S. 55
2) Frontalanalyse S. 62
3) Zusammenstellung aller wesentlichen Fehler S. 66

MESSERGEBNISSE UND INTERPRETATION

I) DURCHFÜHRUNG DER EXPERIMENTE UND DARSTELLUNG DER MESSERGEBNISSE S. 68

II) TDS-EXPERIMENTE MIT NO ALS ADSORPTIV

A) ADSORPTION VON NO UND THERMISCHE DESORPTION AN DEN OXIDIERTEN PROBEN

1) Aluminate (10CuAl/ox, 3Ni10CuAl/ox) S. 77

a) Adsorptionsphasen S. 77

b) Thermische Desorption S. 83

2) Trägermaterial S. 89

B) ADSORPTION VON NO UND THERMISCHE DESORPTION AN DEN REDUZIERTEN PROBEN

1) Kupferaluminat: 10CuAl/red S. 94

a) Adsorptionsphasen S. 94

b) Thermische Desorption: S. 102

NO-Desorptionsprofile S. 103

N_2O-Desorptionsprofile S. 107

N_2-Desorptionsprofile S. 116

O_2-Desorptionsprofile S. 122

c) Zusammenfassung S. 124

2) Kupfer/Nickelaluminat: 3Ni10CuAl/red S. 130

a) Adsorptionsphasen S. 130

b) Thermische Desorption: S. 136

NO-Desorptionsprofile S. 137

N_2O-Desorptionsprofile S. 140

N_2-Desorptionsprofile S. 146

O_2-Desorptionsprofile S. 152

c) Zusammenfassung S. 153

III. TDS-EXPERIMENTE MIT CO ALS ADSORPTIV S. 156

A) ADSORPTION VON CO UND THERMISCHE DESORPTION AM TRÄGERMATERIAL S. 158

B) ADSORPTION VON CO UND THERMISCHE DESORPTION AN DEN OXIDIERTEN PROBEN

1) Kupferaluminat: 10CuAl/ox S. 162

a) Adsorptionsphasen S. 162

b) Thermische Desorption: S. 165

CO-Desorptionsprofile S. 165

CO_2-Desorptionsprofile S. 168

c) Temperaturprogrammierte Reduktion S. 179

2) Kupfer/Nickelaluminat: 3Ni10CuAl/ox S. 182

a) Adsorptionsphasen S. 182

b) Thermische Desorption: S. 184

CO-Desorptionsprofile S. 184

CO_2-Desorptionsprofile S. 187

c) Temperaturprogrammierte Reduktion S. 194

C) ADSORPTION VON CO UND THERMISCHE DESORPTION AN DEN REDUZIERTEN PROBEN

1) Kupferaluminat: 10CuAl/red S. 196

2) Kupfer/Nickelaluminat: 3Ni10CuAl/red S. 201

IV) TDS-EXPERIMENTE MIT NO UND ^{13}CO ALS ADSORPTIVGASEN S. 210

A) VORADSORPTION VON NO, NACHADSORPTION VON ^{13}CO UND THERMISCHE DESORPTION (NO/CO-Zyklus)

1) NO-Voradsorption S. 217

a) Kupferaluminat: 10CuAl/red S. 217

b) Kupfer/Nickelaluminat: 3Ni10CuAl/red S. 221

2) ^{13}CO-Nachadsorption S. 222

a) Kupferaluminat: 10CuAl/red S. 223

b) Kupfer/Nickelaluminat: 3Ni10CuAl/red S. 227

3) Thermische Desorption nach NO-Vor- und ^{13}CO-Nachadsorption S. 229

a) Kupferaluminat: 10CuAl/red S. 229

b) Kupfer/Nickelaluminat: 3Ni10CuAl/red S. 234

B) VORADSORPTION VON ^{13}CO, NACHADSORPTION VON NO UND THERMISCHE DESORPTION (CO/NO-Zyklus)

1) Voradsorption von ^{13}CO S. 237

a) Kupferaluminat: 10CuAl/red S. 237

b) Kupfer/Nickelaluminat: 3Ni10CuAl/red S. 239

2) NO-Nachadsorption S. 239

a) Kupferaluminat: 10CuAl/red S. 239

b) Kupfer/Nickelaluminat: 3Ni10CuAl/red S. 244

3) Thermische Desorption nach

^{13}CO-Vor- und NO-Nachadsorption S. 248

a) Kupferaluminat: 10CuAl/red S. 248

b) Kupfer/Nickelaluminat: 3Ni10CuAl/red S. 254

C) GLEICHZEITIGE ADSORPTION VON NO UND ^{13}CO MIT NACHFOLGENDER THERMISCHER DESORPTION (GEMISCH-ZYKLUS)

1) Gemischadsorption von NO und ^{13}CO S. 260

a) Kupferaluminat: 10CuAl/red S. 260

b) Kupfer/Nickelaluminat: 3Ni10CuAl/red S. 267

2) Thermische Desorption nach

der Gemischadsorption von NO und ^{13}CO S. 271

a) Kupferaluminat: 10CuAl/red S. 271

b) Kupfer/Nickelaluminat: 3Ni10CuAl/red S. 276

D) ZUSAMMENFASSUNG ALLER WESENTLICHEN MERKMALE

DER NO/^{13}CO-EXPERIMENTE. S. 280

Kupferaluminat: 10CuAl/red S. 281

Kupfer/Nickelaluminat: 3Ni10CuAl/red S. 286

LITERATURVERZEICHNIS S. 291

ANHANG: ELEKTRONISCHE DATENVERARBEITUNG S. 308

A) Programmbeschreibungen

1) TDS: Verarbeitung der Meßdaten S. 309

2) FIT: Berechnung von Regressionsfunktionen S. 312

3) LIT: Dateiverwaltung von Literaturzitaten S. 316

B) Programmausdrucke

1) TDS - 240682 S. 318

2) FIT - 090382 S. 333

3) LIT - 200784 S. 340

ZUSAMMENFASSUNG

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden oxidierte und reduzierte Spinellkatalysatoren hinsichtlich ihres Verhaltens gegenüber NO und CO untersucht. In der oxidierten Form lagen diese Katalysatoren als Oberflächenspinelle vor, bei denen Kupferionen wahlweise zusammen mit Nickelionen in oberflächennahe Bereiche des Trägermaterials Gamma-Aluminiumoxid eingebaut waren; die reduzierten Formen waren durch metallische Kristallite an der Oberfläche des Trägermaterials charakterisiert. Als Untersuchungsmethode diente die thermische Desorptionsspektroskopie, wobei Helium die Rolle des Trägergases übernahm. Im Verlauf eines typischen Experimentes wurden in Form sich wiederholender Adsorptions/Desorptions-Zyklen NO und CO adsorbiert und nach einer isothermen Desorptionsphase Zerfallsprodukte durch lineare Temperaturerhöhung in den Trägergasstrom desorbiert. Die Registrierung dieser Produkte erfolgte zu jedem Zeitpunkt des Experimentes mit einem Massenspektrometer sowie aus Kontrollgründen auch mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor; infolge unterschiedlicher Arbeitsbedingungen waren beide Geräte über einen Separator apparativ aneinander gekoppelt.

Bedingt durch die Untersuchungsmethode und den Aufbau der Apparatur waren die Meßergebnisse verfälscht und als Folge dieser Verfälschungen zu berichtigen im Hinblick auf

1) eine verspätete Registrierung der nachzuweisenden Produkte (verursacht durch den relativ langsamen Transport im Trägergassstrom)

2) im Hinblick auf Fragmentierungserscheinungen im Massenspektrometer (als Folge des Ionisierungsprozesses)

3) hinsichtlich einer beim Nachweis von NO zeitlich abnehmenden Empfindlichkeit des registrierenden Multipliers im Massenspektrometer.

Bei Experimenten mit CO wurden Effekte der Massendiskriminierung im Separator sowie der Sättigung im Massenspektrometer ebenfalls berücksichtigt, bei Experimenten mit NO war dies nicht erforderlich. Im Fall von CO als Adsorptivgas konnten darüber hinaus auch die am Ende der Adsorptionsphasen vorliegenden, irreversibel adsorbierten Anteile quantitativ bestimmt werden.

Insgesamt waren die Korrekturen der gemessenen Signale so umfangreich, daß die Anschaffung einer Mikrocomputeranlage und die Entwicklung komplexer Programme erforderlich wurde. Auf der anderen Seite eröffneten die numerisch durchgeführten Korrekturen jedoch erstmals die Möglichkeit, die Meßergebnisse von unterschiedlichen, zeitlich weit auseinanderliegenden Experimenten zuverlässig miteinander vergleichen und interpretieren zu können. Unter Zugrundelegung der korrigierten massenspezifischen Evolutions-, Durchbruchs- und Desorptionsprofile wurde auf Eigenschaften der adsorbierten Spezies geschlossen und Informationen über die Vorgänge und chemischen Reaktionen an den Probenoberflächen

gewonnen. Dabei ergab sich, zunächst für die nickelfreie Probe, das folgende Bild:

Ausgehend vom oxidierten Zustand dieser Probe kam es bei der Adsorption von NO zur koordinativen Bindung von NO an Cu^{2+}-Zentren in der Oberfläche sowie zur Reoxidation einwertiger Kupferzentren, die aus dem vorangegangenen Formierungsprozeß herrührten. Die Reoxidation der Cu^{+}-Zentren führte zur Evolution von N_2O, der dabei freigesetzte Sauerstoff blieb an der Oberfläche gebunden und diente zum Aufbau von Nitro- und Nitratokomplexen. Sämtliche, während der Adsorptionsphasen ausgebildeten Oberflächenspezies, wurden im Verlauf der jeweils nachfolgenden thermischen Desorptionsphase vollständig abgebaut.

Während der Adsorptionsphasen mit CO wurden Cu^{2+}-Zentren in der Oberfläche reduziert und einwertige Kupferzentren, die bei diesem Reduktionsprozeß gebildet worden waren, koordinativ mit CO belegt. Zusätzlich kam es mit Hilfe von Oberflächen-Sauerstoff und -Hydroxylgruppen zur Entstehung von Bikarbonaten, Karbonaten und Karboxylaten. Sofern diese Oberflächenkomplexe an Kupferzentren gebunden waren, wurde während der anschließenden thermischen Desorption ihr vollständiger Abbau festgestellt.

Im reduzierten Zustand bestand die nickelfreie Probe aus Gamma-Aluminiumoxid, an dessen Oberfläche geträgerte metallische Kupferkristallite vorlagen. Wie Röntgenbeugungs- und rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen zeigten, zeichneten sich diese Kristallite überwiegend

durch eine hohe Anzahl von Fehlstellen im Kristallgitter sowie durch kleine Abmessungen aus.- Während der Adsorption von NO ließ sich die Reoxidation dieser Kristallite anhand einer charakteristischen Evolution von N_2 und N_2O deutlich verfolgen, unter Zugrundelegung der beobachteten Evolutionsprofile wurde auf die Ausbildung äußerer Oxidschichten um innere, metallische Kristallitkerne geschlossen. Im Verlauf der nachfolgenden thermischen Desorptionsphase wurde elementares Kupfer aus den Kristallitkernen durch adsorbiertes NO reoxidiert und auf diese Weise die äußeren Oxidschichten verstärkt. Andererseits wurden diese Oxidschichten aber auch sehr effizient abgebaut, und zwar dadurch, daß mit ansteigender Temperatur der Reihe nach

1) Cu^{2+}-Ionen in die Oberfläche des Trägermaterials eingelagert wurden

2) Cu^{2+}-Ionen durch elementares Kupfer aus dem jeweiligen Kristallitkern reduziert wurden

3) CuO in Cu_2O zerfiel.

Letztlich überwog der Abbau der äußeren Oxidschichten gegenüber der Reoxidation der Kristallitkerne, so daß Kupfer einer niederen Wertigkeitsstufe exponiert wurde.-

Im Fall der nickelhaltigen Probe ließen sich bei Experimenten mit NO deutliche Auswirkungen des Nickelzuschlages nur bei der reduzierten Probe feststellen, was auf die gleichzeitige Anwesenheit von Kupfer/Nickel-Legierungsteilchen und reinen Kupferkristalliten zurückgeführt wurde. Gegenüber der nickelfreien Probe war eine insgesamt verzöger-

te Reoxidation der Metalloberfläche zu beobachten, deren Ursache in einer vergleichsweise großen Dispersion der Kupfer/Nickel-Legierungsteilchen lag sowie in der gegenüber Kupfer höheren Präferenz von Nickel für Sauerstoff. Der Reoxidationsprozeß der Kupfer/Nickel-Legierungsteilchen wurde ferner dadurch beeinträchtigt, daß sich im Legierungsverband dieser Teilchen, nahe der Oberfläche, NiO-Partikel ausbildeten, die reoxidierende Diffusionsprozesse behinderten.

Gegenüber den Experimenten mit nur einem Adsorptiv waren bei der kombinierten Anwendung von NO und CO ausgeprägte Wechselwirkungen zwischen NO und CO zu beobachten. Diese führten bei beiden Proben zur Entstehung von Isocyanat, dessen Abbau durch desorbierendes NO sich während der thermischen Desorptionsphasen anhand der Desorption von N_2 und CO_2 deutlich verfolgen ließ. Besonderer Bedeutung kam bei der kombinierten Anwendung von NO und CO den (reduzierten) Kupfer/Nickel-Legierungsteilchen zu, bei denen Nickel unter dem Einfluß von CO gasinduziert an die Oberfläche segregierte und dort verstärkt zur Bildung von Isocyanat mit beitrug.

E I N L E I T U N G

Seit Jahren nimmt die Emission von Schadstoffen in die Atmosphäre unseres Planeten ständig zu und die begrenzten Regenerationsfähigkeiten der Ökosphäre zeichnen sich immer deutlicher ab (vgl. Lit. 1). Methoden zur Einschränkung der Schadstoffemission sind zwar grundsätzlich bekannt, ihr Erfolg steht und fällt jedoch im Rahmen ihrer wirtschaftlichen Realisierbarkeit. Eine Möglichkeit der Abgasentgiftung eröffnen beispielsweise Edelmetallkatalysatoren, jedoch läuft bereits deren Beschaffung ökonomischen Grundsätzen zuwider und ihre Anwendbarkeit ist oft genug durch ihr Verhalten gegenüber Kontaktgiften und den Grad ihrer Selektivität begrenzt (Lit. 2-5). Den Erfordernissen der Ökonomie besser gerecht werden preiswerte und leicht herzustellende, geträgerte Kupferkatalysatoren, deren Eignung für die Abgasentgiftung bereits grundsätzlich festgestellt worden ist (Lit. 6-9).

Das Hauptziel der vorliegenden Arbeit war es, Katalysatoren dieses Typs im Hinblick auf ihr Verhalten gegenüber Stickstoffoxiden und Kohlenmonoxid zu erforschen und einen Beitrag zum Verständnis derjenigen Vorgänge zu liefern, die sich bei der Umsetzung von NO und CO in umweltfreundlichere Produkte an der Oberfläche dieser Katalysatoren abspielen.- Als Katalysatoren dienten Oberflächenspinelle, bei denen in das Trägermaterial Gamma-Aluminiumoxid Kupfer- wahlweise zusammen mit Nickelionen in oberflächennahe Bereiche einge-

baut waren (Lit. 9-15). Obwohl infrarotspektroskopische (Lit. 16) und röntgenphotoelektronenspektroskopische Methoden (Lit. 17) grundsätzlich Einblick in das Verhalten dieser Systeme gegenüber NO und CO gewährten, fehlte es doch an einem detaillierten Verständnis der mikroskopischen Vorgänge an der Oberfläche einerseits sowie an der Promotorwirkung des Nickelzuschlages andererseits.

Eine weitgehende Klärung dieser Fragen versprach die thermische Desorptionsspektroskopie (TDS) (Lit. 18-23), deren besonderer Vorteil darin liegt, relativ rasch und einfach Aussagen über thermische Stabilität und über Anzahl der Bindungszustände von adsorbierten Spezies zur Verfügung zu stellen.- Ausgehend von eindeutig definierten reduzierten bzw. oxidierten Probenzuständen wurde zunächst NO bzw. CO adsorbiert und nach einer isothermen Desorptionsphase die Probe linear aufgeheizt, unter kontinuierlicher massenspektroskopischer Registrierung von Art und Menge der in der Gasphase jeweils vorhandenen Produkte. Dabei stand zu erwarten, daß die Analyse der Evolutions- bzw. Desorptionsprofile Rückschlüsse auf den Zustand der Probenoberfläche zu Beginn der jeweiligen Adsorptions- bzw. Desorptionsphase ermöglichte. Ein weiterer Vorteil der thermischen Desorptionsspektroskopie zeigte sich bei der wiederholten Durchführung identischer Adsorptions/Desorptions-Zyklen darin, daß auch teilweise oxidierte bzw. reduzierte Oberflächen den Untersuchungen auf einfache Weise zugänglich gemacht werden konnten.

Bei all diesen Untersuchungen spielten apparativ bedingte Einflüsse auf die Meßergebnisse eine große Rolle. Beispielsweise wurden die Meßergebnisse dadurch modifiziert, daß über das Anschlußglied des Massenspektrometers schwere Massen bevorzugt ins Massenspektrometer eingeschleust wurden (Lit. 24-26), Fragmentierungserscheinungen im Massenspektrometer zu berücksichtigen waren (Lit. 27-29) und beim Nachweis von NO die Empfindlichkeit des registrierenden Multipliers (Lit. 30-32) abnahm. Ein weiteres Ziel dieser Arbeit lag daher in der Analyse aller verfälschend wirkenden Einflüsse sowie in der Entwicklung und Durchführung geeigneter numerischer Korrekturverfahren mit Hilfe eines Mikrocomputersystems.

EXPERIMENTELLE GRUNDLAGEN

A) APPARATUR

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Spinellkatalysatoren mit Hilfe der "thermischen Desorptionsspektroskopie" (Lit. 18-23,33-44) untersucht. Bei dieser Art der Untersuchung befanden sich die Proben in einem Reaktor, der von reinem Helium durchströmt wurde und sich auf beladene Gasströme (Adsorptivgas und Helium) umschalten ließ. Zu Beginn eines typischen Experimentes wurden die zu untersuchenden Proben in Sauerstoff, gegebenenfalls auch in Wasserstoff formiert und anschließend dem gewünschten Adsorptivgas ausgesetzt. Nachfolgend wurde zunächst isotherm und danach thermisch desorbiert, wobei Produkte im Trägergasstrom mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor sowie mit einem Quadrupolmassenspektrometer überwacht wurden.

Aufbau und Installierung der Apparatur sind der Literatur zu entnehmen (Lit. 45), eine Beschreibung der Anlage kann daher auf ein Blockschema aller wesentlichen Elemente beschränkt werden sowie auf die Angabe von konstruktiven Änderungen im Detail. Abb. 1 zeigt dieses Blockschema, dessen wesentliche Elemente ein Strömungsreaktor R sowie ein Wärmeleitfähigkeitsdetektor (Lit. 46-52) und ein Quadrupolmassenspektrometer (Lit. 53-56) sind. Die beiden Nachweisgeräte sollen die im weiteren auch mit "WL" bzw.

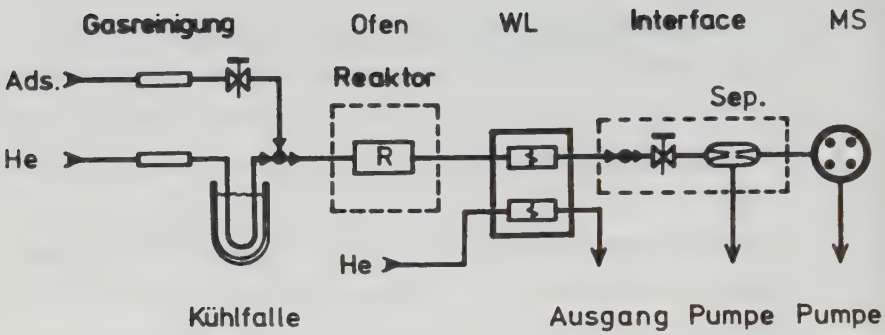


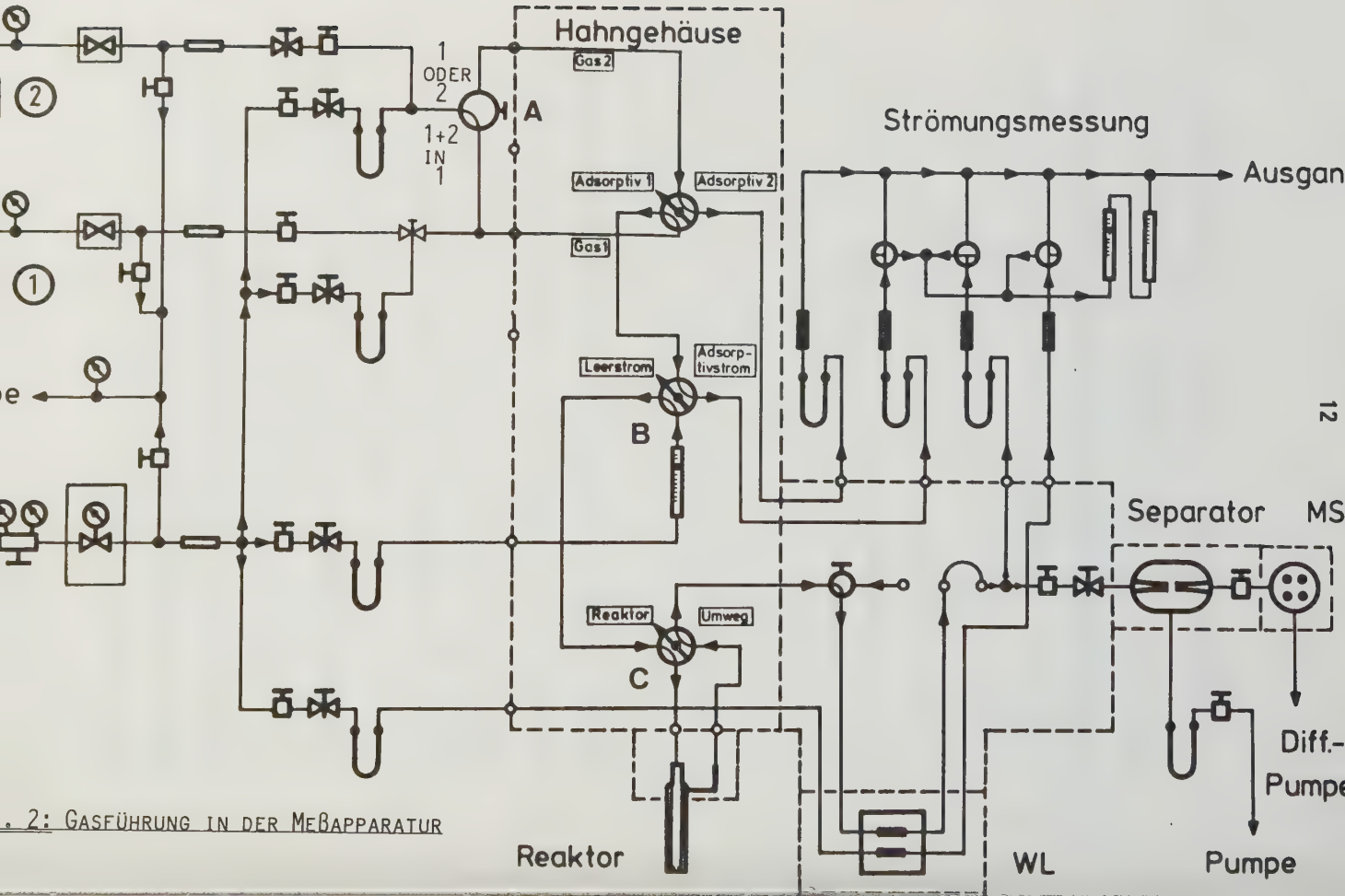
Abb. 1: Schematische Darstellung der Meßapparatur

"MS" abgekürzt werden. Mit Hilfe dieser beiden Geräte wurden Produkte im Trägergasstrom sowohl integral als auch massenspezifisch registriert, wobei unterschiedliche Betriebsbedingungen unter Verwendung eines Koppelungsgliedes aneinander angepaßt wurden. Diese Aufgabe übernahm ein sogenannter Jet-Separator (Lit. 24-26,57-66), durch den das im Überschuß vorhandene Trägergas vor Eintritt ins Massenspektrometer abgereichert und die nachzuweisenden Produkte in diesem Sinne konzentriert wurden.

Ein spezieller Vorzug der Apparatur lag in der Möglichkeit die Intensitäten von 4 Massensignalen gleichzeitig und kontinuierlich aufzuzeichnen sowie die Produktverteilung in Form von Übersichtsspektren festzuhalten. Die Information die aus den Signalen des Massenspektrometers gewonnen wurde, war grundsätzlich zwar aussagekräftiger als

diejenige von seiten des Wärmeleitfähigkeitsdetektors, jedoch zeigte sich bei einem Teil der Experimente eine Abhängigkeit der Signalintensitäten von der Art der nachzuweisenden Produkte. Demgegenüber war das Signal des Wärmeleitfähigkeitsdetektors bei allen Experimenten innerhalb eines Fehlers von 1,5 % sehr gut reproduzierbar, so daß sich beide Geräte in idealer Weise ergänzten.

Bei einem Teil der Versuche erforderte es die gestellte Aufgabe Adsorptivgase miteinander zu mischen, weshalb die Apparatur zu diesem Zweck erweitert wurde. Abb. 2 zeigt in Form eines umfassenden Detailschemas die vollständige Gasführung wie sie der Literatur zu entnehmen ist (Lit. 45). Dieses Detailschema enthält mit dem Ventil A das neu eingebaute Element, das eine problemlose Mischung von 2 Adsorptivgasen gestattete. Der Einbau dieses Ventils A war zunächst unmittelbar nach den Druckminderern der Adsorptivgase 1 und 2 vorgesehen, jedoch erwies sich eine Mischung der reinen Adsorptivgase an dieser Stelle als nicht durchführbar: Weder ließen sich beliebige Mischungsverhältnisse reproduzierbar einstellen noch konnte ein kontinuierlicher Gasfluß ohne Fluktuationen erreicht werden. Aus diesem Grund wurde das Ventil A an der eingezeichneten Stelle der Abb. 2 angebracht und die Adsorptivgase erst mit dem Trägergas Helium verdünnt, bevor sie miteinander kombiniert wurden. Dieses Gasgemisch ließ sich dann als Adsorptivgasstrom 1 in den Reaktor leiten (Stellung Ventil A: 1 und 2 in 1, Ventil B: Ads. 1), andererseits gestattete es



. 2: GASFÜHRUNG IN DER MEßAPPARATUR

Ventil A aber auch wie bisher, die beiden Adsorptivgase 1 bzw. 2 je nach Stellung des Ventils B unabhängig voneinander an der Probe zu adsorbieren. (Stellung Ventil A: 1 oder 2, Ventil B: wahlweise).

Der Vollständigkeit halber sollen an dieser Stelle die wesentlichen Bedingungen zusammengefaßt werden, mit denen die Apparatur betrieben und die TDS-Experimente durchgeführt wurden. Bei der Diskussion der Ergebnisse wird auf diese Bedingungen gegebenenfalls nochmals zurückgegriffen.

1) Betriebsbedingungen

Gasführung:

Gasströmung durch die Probe 47,4 ($\pm$ 0,1) cm^3/min.
(bei 720 Torr, 298 K)

Wärmeleitfähigkeitsdetektor:

Vergleichsstrom (reines Helium) 47,4 cm^3/min.

Heizstrom: Bei Experimenten mit CO 350 mA
Bei Experimenten mit NO 180 mA

Separator:

Druck ca. 50 Pa (0,4 Torr)

Massenspektrometer:

Beam current	50 mA	Multiplier voltage	1,2 kV
Ion energy	5 eV	Extractor voltage	3,5 V
Electron energy	70 eV	Ion energy	150 eV
Collector voltage	20 V		

Betriebsdruck: ca. 1 mPa ($6 * 10^{-6}$ Torr)

2) Parameter während der TDS-Experimente

Reaktorfüllung:

1 g Substanz, Korngröße zwischen 0,3 mm und 0,4 mm

Probenvorbehandlung:

	Partialdruck (kPa)	Dauer (min)	Temp. (K)
a) Oxidation mit O_2	35 (263 Torr)	60	953
b) Reduktion mit H_2	55 (414 Torr)	60	953

Adsorptionsphase:

Adsorptivgas	Partialdruck (kPa)	Dauer (min)	Temp.(K)
NO	25 (188 Torr)	15	308
CO	25 (188 Torr)	15	308
NO und ^{13}CO:			
a) nacheinander:	5 (38 Torr)	15	308
b) gleichzeitig:	2,5 (19 Torr)	15	308

Isotherme Desorptionsphase: 40 308

Thermische Desorptionsphase:

Heizrate: 15 K/min (Temperaturerhöhung linear)

Bereich: 308 K - 773 K

Abkühlphase: ca. 45 min

B) EINGESETZTE SUBSTANZEN

1) Proben

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Kupferaluminate mit und ohne Nickelzuschlag untersucht. Dabei handelte es sich um sogenannte Oberflächenspinelle (Lit. 9-15,67), deren Struktur durch die Wahl der Ausgangsmaterialien und durch den Herstellungsprozeß weitgehend festgelegt war. Bei der Probenherstellung wurde Gamma-Aluminiumoxid als Trägermaterial zugrunde gelegt (Lit. 70-78), das selbst wiederum aus einer Mischung von Aluminiumhydroxid und wasserhaltigem Oxid (Catapal SB, Südchemie) erhalten wurde. Die Entfernung des Wasseranteils erfolgte thermisch, wobei im Bereich der intensivsten Wasserabgabe, bei etwa 460 K (Lit. 70), der Temperaturanstieg besonders behutsam durchgeführt wurde. Die Kalzinierungstemperatur lag bei 1073 K, sie war nach 75 Stunden erreicht und wurde 15 Stunden lang beibehalten.

Die Herstellung der Proben erfolgte nach dem sogenannten Imprägnierungsverfahren (Lit. 9,15,67), ausgehend von einer wässrigen Suspension aus Gamma-Aluminiumoxid und der gewünschten Menge an Kupfer- und/oder Nickel-Nitrat. Diese Suspension wurde im Wasserstrahlpumpenvakuum zwischen 400 K und 430 K unter ständigem Rühren in etwa 1 Stunde eingedampft und danach eine halbe Stunde getrocknet. Nach-

folgend wurde das trockene Pulver in ca. 30 Stunden auf die Kalzinierungstemperatur von 1068 K erhitzt und bei dieser Temperatur 15 Stunden lang getempert. Dabei wurde der Aufheizvorgang wiederum am Bereich der Wasserabgabe (Lit. 71) ausgerichtet sowie an der Zersetzungstemperatur von Kupfernitrat (473 K - 573 K, Lit. 79-83) und Nickelnitrat (370 K - 530 K, Lit. 84,85).

Im Verlauf dieses Aufheizvorganges liefen mit ansteigender Temperatur der Reihe nach mehrere charakteristische Vorgänge ab, die nachstehend geschildert werden sollen. Zu Beginn der Temperaturerhöhung, also am Ende der Trocknungsperiode, war ein Teil der Cu^{2+}-Ionen vornehmlich an Oktaederplätzen in der Oberfläche des Trägermaterials angelagert, während der andere Teil in Form basischer Nitrate vorlag, deren Verteilung als Folge des Einflusses von Kapillarkräften aber nicht als einheitlich angesehen werden darf (Lit. 67). Beide Aussagen gelten grundsätzlich auch für Ni^{2+}-Ionen, jedoch ist bei diesen die gegenüber Cu^{2+}-Ionen ausgeprägtere Präferenz für Oktaederplätze zu berücksichtigen (Lit. 10,68,69). Ab 370 K begannen die Nitrat-Ionen sich zu zersetzen und diese Zersetzung war bis 540 K quantitativ abgeschlossen (Lit. 79-85). Bei Temperaturen oberhalb 570 K kam es zu einem Einbau von Cu^{2+}-Ionen (Lit. 9,83,86,87) und (Ni^{2+}-Ionen (Lit. 88-92)) in die Oberfläche des Trägermaterials, wobei als Folge der vergleichsweise großen Abmessungen der Cu^{2+}-Ionen (0,15 nm Durchmesser gegenüber 0,12 nm der Oktaederplätze, Lit. 93) die Oberflä-

che zum Teil aufgeweitet wurde (Lit. 67,87,93). Dieser Einbau war erst oberhalb 970 K beendet (Lit. 94), so daß zwischen 570 K und 970 K geträgerte CuO-Kristallite an der Oberfläche des Trägermaterials wahrscheinlich waren (Lit. 9,67, 70,78-80). Da bei Temperaturen oberhalb 1173 K mit einer Umwandlung des Gamma-Aluminiumoxids in die Alpha-Modifikation gerechnet werden mußte (Lit. 9,15,67,77-79), wurde für den Kalzinierungsprozeß eine mittlere Temperatur von 1068 K gewählt.

Nach dem geschilderten Verfahren wurden in 5 Ansätzen zu je etwa 30 g die nachstehend tabellierten Proben hergestellt:

Probenbezeichnung	Analysenergebnis (Gewichtsprozent)	
	CuO	NiO
10CuAl	10,28	--
1Ni10CuAl	9,84	0,97
3Ni10CuAl	10,23	2,84
5Ni10CuAl	9,73	4,65
10NiAl	--	8,96

Die Menge der Verunreinigungen war primär durch den Reinheitsgrad der Ausgangsmaterialien festgelegt (Merck, Südchemie) und lag insgesamt unter 0,15 %, konnte im Rahmen der vorliegenden Experimente also vernachlässigt werden.- Für die thermischen Desorptionsexperimente wurden bevorzugt

10CuAl und 3Ni10CuAl eingesetzt, diese beiden Proben sind in der obigen Tabelle daher durch Unterstreichung hervorgehoben.

Durch den Herstellungsprozeß bedingt, lagen die Proben als feinkörniges Pulver vor und konnten in dieser Form bei thermischen Desorptionsexperimenten aus Gründen des Strömungswiderstandes nicht eingesetzt werden. Sämtliche untersuchten Substanzen (einschließlich des Trägermaterials) wurden daher hydraulisch gepreßt und aus den zerkleinerten Preßlingen Teilchen mit Abmessungen zwischen 0,3 mm und 0,4 mm Durchmesser ausgesiebt. Der Preßdruck lag bei 250 kp/cm^2 und wurde ca. 3 Minuten aufrecht erhalten. Von allen auf diese Weise präparierten Proben wurde stets 1 g für die thermischen Desorptionsexperimente in den Strömungsreaktor eingebracht.

Alle Proben (einschließlich des Trägermaterials) wurden mit Röntgenbeugung (XRD), sowie rasterelektronenmikroskopisch untersucht. Mit Hilfe der Röntgenbeugung wurde zweifelsfrei die (Volumen-) Spinellphase nachgewiesen und insbesondere die Abwesenheit von geträgerten, größeren CuO-Kristalliten an der Oberfläche festgestellt. Ergänzend wurden die Proben auch im reduzierten Zustand untersucht und in diesem Fall deutliche Reflexe von geträgerten, metallischen Kupferkristalliten (Cu^0) gefunden. Diese Reflexe zeichneten sich zwar durch eine vergleichsweise hohe Intensität aus, besaßen jedoch eine auffallend breite Basis und

wichen hinsichtlich ihrer Form stark von Lorentz- bzw. Gauß-Profilen ab. Es hatte daher wenig Sinn, durchschnittliche Teilchengrößen aus der Halbwertsbreite der Reflexe zu bestimmen (Lit. 97-100), möglich war lediglich die Aussage, daß die Abmessungen der metallischen Kupferkristallite etwa 2 Größenordnungen umfaßten. Zwar erreichten die größten Teilchen Durchmesser von etwa 10 nm, jedoch überwogen allem Anschein nach kleine Teilchen zahlenmäßig bei weitem. Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen erwiesen sich unter anderem als Folge elektrostatischer Aufladungen der Probenoberfläche als schwierig, so daß sinnvoll nur bis Vergrößerungen von etwa 5000 gearbeitet werden konnte. Bis zu diesen Vergrößerungen waren mit dieser Methode grundsätzliche Unterschiede zwischen oxidierten und reduzierten Proben nicht mit letzter Sicherheit festzustellen, was wiederum auf kleine Abmessungen der metallischen Kupferkristallite hindeutet.

Eine wichtige Erkenntnis über die kupferhaltigen Proben brachte die Registrierung von Tiefenprofilen, bei der die Oberfläche durch Sputtern schichtweise abgetragen wurde. Dabei stellte sich heraus, daß die Kupferkonzentration als Folge des Herstellungsprozesses zur Oberfläche hin zunahm und Nickel im Gegensatz zu Kupfer an der Oberfläche nicht anzutreffen war (Lit. 10).

2) Gase

Der Vollständigkeit halber sind alle eingesetzten Gase mit Angaben über ihren Reinheitsgrad in Tabelle 1 zusammengestellt. Da Tab. 1 alle Gase umfaßt erschien es sinnvoll, dort auch die aus der Literatur bekannten Daten über Wärmeleitfähigkeit und Ionisierbarkeit aufzunehmen.

C) VORBEREITENDE EXPERIMENTE UND UNTERSUCHUNGEN

1) Bestimmung von Laufzeiten

Durch den Aufbau der Apparatur und durch die endliche Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases bedingt (47,4 cm^3/min), waren Laufzeiteffekte nachzuweisender Produkte zwischen unterschiedlichen Teilen der Apparatur zu berücksichtigen. Teilchen, die beispielsweise von der Probe desorbierten, wurden vom Wärmeleitfähigkeitsdetektor durchschnittlich erst nach 38 Sekunden, vom Massenspektrometer erst nach 58 Sekunden registriert. Effekte dieser Größenordnung konnten bei der gewählten Heizrate von 15 K/min nicht mehr vernachlässigt werden.

Die Bestimmung der Laufzeiten erfolgte dem Prinzip nach so, daß kurzzeitig (ca. 1/3 sec) ein Testgas von etwa

GAS	Grad der Reinheit	Verunreinigungen (10^{-4} %)									WÄRMELEITFÄHIGKEIT		IONISIERUNGSQU.	
		O_2	CO_2	N_2O	NO_2	H_2O	N_2	Ne	Ar	Kr	(mW/m*K)	(Lit.)	$10^{-16}cm^2$	(Lit.)
H_2	99.999	2				2	5				223	101	1,01	105,106
He	99.999					2	2	2			174	102-104	0,38	105,106
CO	99.997	10				5	10				30,4	102,103	2,99	105,106
N_2	99.999	2				5	--	10			30,8	102-104	2,75	105,106
NO	99.8		100	200	50		1000				31	102,103	3,06	105,106
O_2	99.995	-				5	20		10	5	31,8	102-104	2,55	105,106
CO_2	99.995	8	--				40				22,3	102-104	4,31	105,106
N_2O	99.5	x		--			x				23,6	102,103	6,45	105

^{13}CO: 90 Atom-% ^{13}CO + 10 Atom-% ^{12}CO

Eichgase: He + 7,9 Volumen-% CO

He + 8,0 Volumen-% CO_2

Tab. 1: Eingesetzte Gase: Verunreinigungen (größer als $1 * 10^{-4}$ %), Wärmeleitfähigkeiten und totale Ionisierungsquerschnitte für 75 eV-Elektronen

demselben Partialdruck wie bei den thermischen Desorptionsexperimenten eingespeist und die Zeit bis zum maximalen Ausschlag des Wärmeleitfähigkeitsdetektor- bzw. des Massenspektrometer-Signals gemessen wurde. Dabei kam es infolge von Diffusionserscheinungen vor allem innerhalb der Probe zu einer Verbreiterung des ursprünglich eingespeisten Pulsprofils (Lit. 107), jedoch erfolgte diese weitgehend symmetrisch, so daß Maxima und Schwerpunkte der Pulsprofile innerhalb von 5 % übereinstimmten. Um eine Beeinflußung der Laufzeit durch Adsorptionserscheinungen an der Probe auszuschließen, wurden die Messungen einerseits mit den zu untersuchenden Proben und N_2 als Testgas durchgeführt, andererseits mit einer inerten Probe (Quarz gleicher Körnung) und sämtlichen aufgetretenen Gasen. Dabei ergaben sich innerhalb eines Fehlers von etwa 5 % stets die gleichen Laufzeiten. Hierbei ist zu beachten, daß nach dieser Methode lediglich die Laufzeiten zwischen Umschalthahn C (Abb. 2) und den Nachweisgeräten ermittelt wurden, daß also in diesen Laufzeiten stets der Anteil für den Abschnitt Umschalthahn C bis zur Probe noch mitenthalten war. Die Bestimmung dieses Anteils erfolgte mit einer Inertprobe aus Quarz, die zunächst auf 273 K abgekühlt wurde. Mit Hilfe von Pulsen aufgeheizter Testgase (z.B. CO_2) wurde ein deutlicher und relativ rasch vorübergehender Temperaturanstieg dieser Inertprobe erzielt und aus dessen Maximum die Laufzeit zwischen Umschalthahn C und Probe zu 12 sec ermittelt.

Referenzmessungen

Aus Kontrollgründen wurde eine Reihe von Referenzmessungen durchgeführt von denen ein Teil das reine Trägermaterial im oxidierten wie im reduzierten Ausgangszustand zum Gegenstand hatte. Diese Messungen dienten dazu, charakteristische Einflüsse von Kupfer- bzw. Nickelzuschlägen herauszuarbeiten und wurden unter den gleichen Bedingungen durchgeführt wie die Experimente an den kupferhaltigen Proben. Die Ergebnisse für das reine Trägermaterial werden an den entsprechenden Stellen der Interpretation abgehandelt.

Ein anderer Teil der Referenzmessungen erfolgte mit inerten Quarzproben gleicher Körnung und wurde durchgeführt, um die Einflüsse der Apparatur auf die Meßergebnisse abschätzen zu können. Hierunter fielen Blindversuche zur Erfassung des Adsorptionsverhaltens sämtlicher apparativer Teile sowie Experimente, mit denen die Auswirkungen des Separators auf die Meßergebnisse überprüft wurden. Ferner wurden mit dieser Quarzprobe spezifische Eigenheiten des Massenspektrometers wie Fragmentierungserscheinungen und Reproduzierbarkeit der Signale erfaßt sowie alle Eichungen der Apparatur durchgeführt.

Wie zu erwarten wurde festgestellt, daß Adsorptionserscheinungen an apparativen Teilen keine wesentlichen Verfälschungen der Meßergebnisse zur Folge hatten. Nicht zu vernachlässigen waren dagegen bei einem Teil der Experimen-

te Auswirkungen des Separators und Fragmentierungserscheinungen im Massenspektrometer sowie eine Empfindlichkeitsabnahme des zugehörigen Multipliers bei Experimenten mit NO und O_2.

Im folgenden sollen der Reihe nach alle wesentlichen Referenzmessungen abgehandelt werden.

2) Eichung des Wärmeleitfähigkeitsdetektors

Für einen Teil der Experimente war es möglich, über das reproduzierbare Signal des Wärmeleitfähigkeitsdetektors (Lit. 46-52) den jeweiligen Partialdruck eines bestimmten Produktes zu ermitteln. Die hierzu nötige Eichung des Wärmeleitfähigkeitsdetektors erfolgte bei abgeschlossenem Separator durch Einstellung unterschiedlicher Partialdrücke (primär in den Druckbereichen der Desorption und Adsorption) und durch Registrierung des zugehörigen Signals. Dementsprechend wurde bei konstant gehaltener Strömungsgeschwindigkeit das Verhältnis Adsorptivgas/Trägergas variiert und über den prozentualen Anteil des Adsorptivgases im Trägergasstrom der jeweilige Partialdruck errechnet. Bei hohen Dosierungen ließ sich dieser Anteil direkt mit einem Seifenblasenzähler messen, bei kleinen Dosierungen wurde der Adsorptivgasstrom abgeschaltet und statt dessen der Volumenstrom des restlichen Helium-Trägergasstroms ermittelt. Der allgemeineren Gültigkeit wegen wurden die Eichkurven

auf die Standardbedingungen 95,76 kPa (= 720 Torr) und 298 K bezogen und diese Normierung bei der Auswertung der Meßergebnisse stets berücksichtigt. Große Einflüsse seitens der Reduzierung auf Standardbedingungen waren im Fall des Wärmeleitfähigkeitsdetektors nicht zu erwarten, da meist vergleichbare Meßbedingungen herrschten und Schwankungen von Versuchsparametern bei der vorliegenden, hochsymmetrischen Anordnung der Zellen keine wesentliche Rolle spielten (Lit. 51,52).

Um die Filamente des Wärmeleitfähigkeitsdetektors weitgehend zu schonen, wurde bei Experimenten mit NO ein Heizstrom von 180 mA gewählt, während er sonst bei 350 mA lag. Den unterschiedlichen Empfindlichkeiten entsprechend wurden die in Abb. 3 a und 3 b dargestellten Eichkurven erhalten. Beide Abbildungen zeigen den erwarteten linearen Zusammenhang zwischen Partialdruck und Signal des Wärmeleitfähigkeitsdetektors (Lit. 46-50) und rechtfertigen damit die durchgeführte lineare Regression. Die Eichgeraden gelten in den durch die Abbildungen 3 a und 3 b gegebenen Druckbereichen grundsätzlich für all diejenigen Gase, deren Wärmeleitfähigkeiten wesentlich unter derjenigen des Trägergases Helium lagen. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die hohe Wärmeleitfähigkeit des Helium-Trägergasstroms durch die Beimischung von vergleichsweise schlecht wärmeleitenden nachzuweisenden Produkten nur geringfügig herabgesetzt wurde, zumal deren Konzentrationen relativ klein blieben. Eine Abschätzung der Gemisch-Wärmeleitfähigkeiten

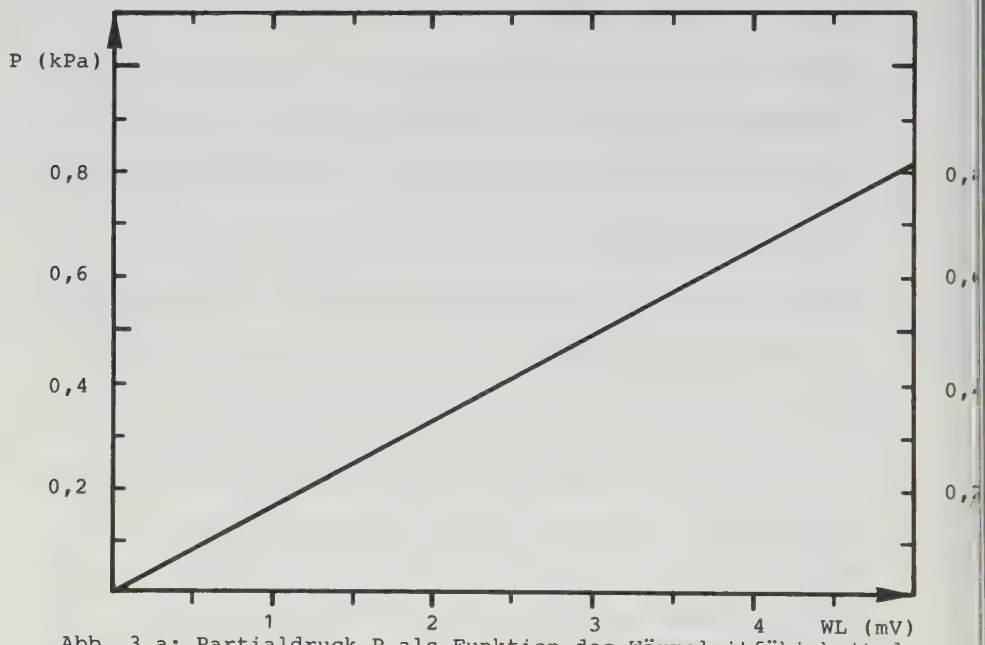


Abb. 3 a: Partialdruck P als Funktion des Wärmeleitfähigkeitsdetektor-Signals WL bei einem Heizstrom von 350 mA (Meßgase: N_2, CO und CO_2, Bedingungen: 720 Torr, 298 K)

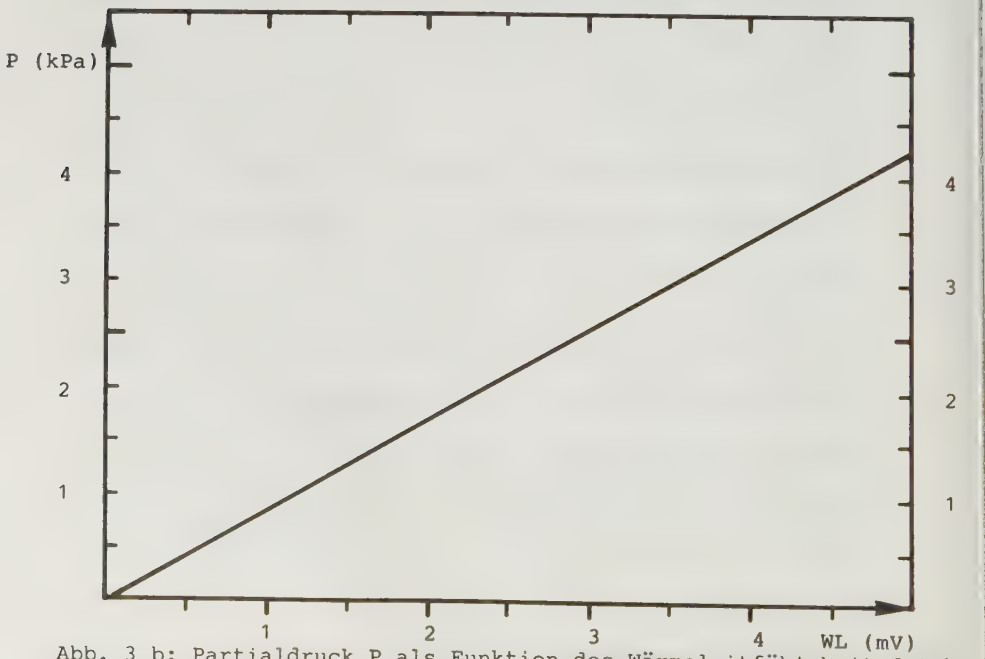


Abb. 3 b: Partialdruck P als Funktion des Wärmeleitfähigkeitsdetektor- Signals WL bei einem Heizstrom von 180 mA (Meßgase: N_2, N_2O, NO, O_2, CO und CO_2, Bedingungen: 720 Torr, 298 K)

für die Extremfälle CO_2 und O_2 (vgl. Tab. 1) ergab beispielsweise für die Maximal-Konzentrationen während der Adsorption innerhalb von 2 % stets den gleichen Wert für die Wärmeleitfähigkeit des Gasstroms.

3) Massendiskriminierung im Separator

Der Einsatz des Massenspektrometers erforderte es, die unterschiedlichen Arbeitsdrücke von Wärmeleitfähigkeitsdetektor (Lit. 46-52) und Massenspektrometer (Lit. 53-56) miteinander zu koordinieren. Zu diesem Zweck bot sich an, entweder nur einen kleinen Bruchteil des Gasstroms in das Massenspektrometer einzuspeisen oder aber das im Überschuß vorhandene Trägergas Helium weitgehend abzureichern. Aus Gründen der Nachweisempfindlichkeit war bei der Apparatur der zweite Weg realisiert und zwischen Wärmeleitfähigkeitsdetektor und Massenspektrometer als Koppelungsglied ein sogenannter Jet-Separator (Lit. 24-26,57-66) eingebaut (vgl. Abb. 2). Das Prinzip dieses Separators beruhte auf dem bemerkenswert hohen Diffusionsvermögen des Trägergases Helium, wonach sich bevorzugt das Trägergas und weniger die nachzuweisenden Produkte seitlich aus dem Separator absaugen ließen. Eine Anreicherung der nachzuweisenden gasförmigen Produkte nach diesem Verfahren mußte andererseits aber umso ausgeprägtere Auswirkungen auf die Produkte untereinander zur Folge haben, je mehr sich diese hinsicht-

lich ihres Diffusionsvermögens voneinander unterschieden (Lit. 24,60). Letztlich stand zu erwarten, daß das jeweils nachzuweisende Produkt in umso höherer Konzentration ins Massenspektrometer gelangte je größer seine Masse und je höher sein Partialdruck war (Lit. 24-26). Demzufolge wurde beobachtet, daß leichte Produkte von schwereren Produkten verdrängt wurden, daß sich andererseits aber auch Rückwirkungen auf die schwereren Produkte zeigten, insbesondere wenn diese im Unterschuß vorlagen. Insgesamt kam es zwischen allen im Separator gleichzeitig vorhandenen Produkten zu einer gegenseitigen Beeinflussung, die umso komplexer war je größer die Anzahl dieser Produkte und je unterschiedlicher deren Partialdrücke und Massen waren. Dies hatte zur Folge, daß nur bei besonders einfach gelagerten Experimenten auf von Verdrängungserscheinungen im Separator unverfälschte Signalintensitäten korrigiert werden konnte; bei Experimenten mit NO erwies sich eine solche Korrektur beispielsweise als zu komplex. Die folgenden Betrachtungen beziehen sich daher auf die thermischen Desorptionsphasen von TDS-Experimenten mit CO, in denen neben dem Luftuntergrund nur CO und CO_2 als Desorptionsprodukte zu registrieren waren. Um für diesen speziellen Fall die Wechselbeziehung zwischen CO und CO_2 im Separator zu erfassen, wurden bekannte Konzentrationen von CO und/oder CO_2 eingespeist und der Rückgang der Signalintensität bei der Masse 28 bzw. 44 in Abhängigkeit von der Konzentration des gleichzeitig eingespeisten CO_2 bzw. CO gemessen. Dabei wur-

den geeichte Gasmischungen von Helium und CO bzw. CO_2 zugrunde gelegt (vgl. Tab. 1) und diese mit Trägergas soweit verdünnt, bis ihre Konzentrationen bei denjenigen der thermischen Desorptionsphasen lagen.- Für jedes Konzentrationsverhältnis wurden CO und CO_2 sowohl getrennt voneinander als auch gemeinsam eingespeist und die nachstehend angegebenen Experimente I - IV durchgeführt:

	Einspeisung		Bemerkung:
Experiment	von		Bestimmung der Signalintensität
I	--	--	a) des Untergrundes
II	CO	--	b) von CO, ohne CO_2
III	--	CO_2	c) von CO_2, ohne CO
IV	CO	CO_2	d) von CO und CO_2

Die Erläuterung dieser Experimente erfolgt am besten anhand von Tab. 2 sowie der qualitativen Schemata von Abb. 4 a und 4 b, wo die Signalintensitäten der Massen 28 und 44 für jedes der Experimente I - IV in Ordinatenrichtung abgetragen sind. Die Abb. 4 a und 4 b zeigen in Form dieser Signale anschaulich die beobachteten wechselseitigen Signalabsenkungen von CO und CO_2 (sowie des Luftstickstoffes), sobald CO und CO_2 getrennt voneinander bzw. gemeinsam in den Separator eingespeist wurden. Ziel der folgenden Überlegungen ist es, aus den bei der gemeinsamen Einspeisung von CO und CO_2 registrierten Signalen OB und OG (vgl.

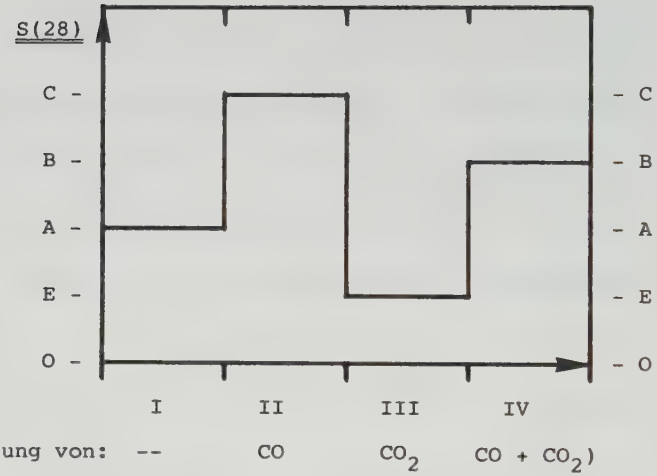


Abb. 4 a: Signalintensität S bei der Masse 28 in Abhängigkeit von einer CO-/CO_2-Einspeisung (vgl. Tab. 2)

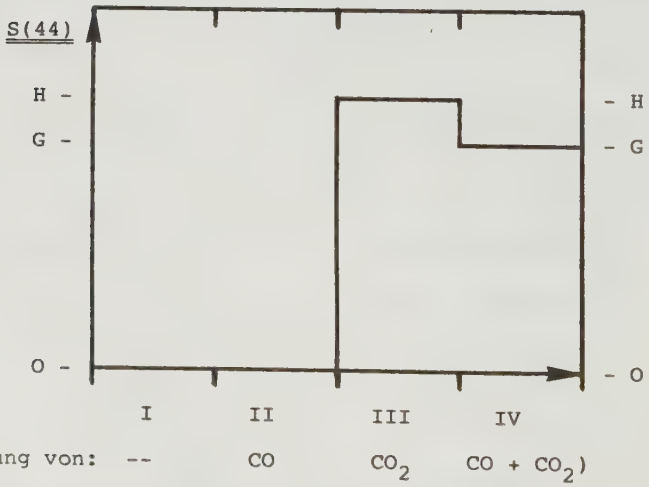


Abb. 4 b: Signalintensität S bei der Masse 44 in Abhängigkeit von einer CO-/CO_2-Einspeisung (vgl. Tab. 2)

EXP. Nr.	Einspeisung von CO	Einspeisung von CO_2	SIGNALINTENSITÄT DES MASSENSPEKTROMETERS BEI DER MASSE 28: registrierte Signalintensität	MASSE 28: Absenkung durch CO_2 um	MASSE 44: registrierte Signalintensität	MASSE 44: Absenkung durch CO um
I	-	-	OA	-	-	-
II	x	-	OC	-	-	-
III	-	x	OE	AE	OH	-
IV	x	x	OB	CB	OG	HG

Tab. 2: Experimente I - IV zur Erfassung der Massendiskriminierung im Separator bei getrennter bzw. gleichzeitiger Einspeisung von CO und CO_2: Abhängigkeit der Signalintensitäten des Massenspektrometers bei den Massen 28 und 44 vom jeweiligen Experiment. (Hinsichtlich der Bezeichnungen wird Bezug genommen auf die Abb. 4 a und 4 b)

Abb. 4 a und 4 b) diejenigen Signale OC und OH auf eindeutige Weise zu rekonstruieren, die bei der getrennten Einspeisung aufgezeichnet wurden. Sofern dies gelingt, steht einer Umrechnung der Signale des Massenspektrometers in Einheiten des Partialdrucks grundsätzlich nichts mehr im Wege, da sich Eichkurven für die getrennte Einspeisung von CO und CO_2 ohne größere Schwierigkeiten erstellen ließen (vgl. Abb. 8).

Wie die Abb. 4 a und 4 b zeigen, wurde in den Experimenten I - IV auch der Luftuntergrund in das Wechselspiel zwischen CO und CO_2 mit einbezogen, beispielsweise erfuhr das Signal des Luftstickstoffs im Experiment III bei der Einspeisung von CO_2 eine deutliche Absenkung AE. Rückwirkungen seitens des Luftuntergrundes auf die Signalintensitäten von CO und CO_2 konnten grundsätzlich zwar nicht ausgeschlossen werden, im vorliegenden Fall spielten sie aber schon deshalb keine große Rolle, weil die eingespeisten Konzentrationen von CO bzw. CO_2 stets deutlich größer waren als der beobachtete Luftuntergrund. Aber auch wenn der Luftuntergrund diesbezüglich nicht vernachlässigbar gewesen wäre, hätte sein Einfluß auf die Umrechnung der Signale des Massenspektrometers in Einheiten des Partialdrucks außer acht gelassen werden können; der Grund hierfür liegt darin, daß sowohl die Experimente I - IV als auch die zur Diskussion stehenden Eichkurven und TDS-Experimente mit CO stets bei gleichem Luftuntergrund aufgenommen worden waren,

weshalb diesen Eichkurven die Signale OC und OH der Abb. 4 a und 4 b direkt zugrunde gelegt werden konnten.

Anhand der Abb. 4 a und 4 b lassen sich Korrekturfaktoren F(28) und F(44) angeben, mit denen die bei der gemeinsamen Einspeisung von CO und CO_2 gemessenen Signalintensitäten zu multiplizieren waren, um die Signalintensitäten für den Fall der getrennten Einspeisung von CO bzw. CO_2 zu erhalten. Diese beiden Korrekturfaktoren F(28) und F(44) lauten:

$$F(28) = OC/OB, \qquad F(44) = OH/OG$$

Für beliebige Konzentrationen von CO und CO_2 schien eine Umrechnung gleichzeitig registrierter Signalintensitäten nur dann sinnvoll, wenn diese Korrekturfaktoren einzig und allein vom Verhältnis der eingespeisten Konzentrationen von CO und CO_2 abhingen und nicht auch noch von deren absoluter Größe beeinflußt waren. Die Gültigkeit einer solchen Voraussetzung konnte grundsätzlich nur für diejenigen Fälle angenommen werden, in denen Sättigungseffekte im Separator noch keine Rolle spielten; diese Bedingung war bei den vorliegenden Experimenten aber stets erfüllt wie eine Zusammenstellung von Korrekturfaktoren zeigte, die aus den unterschiedlichsten Konzentrationen gewonnen worden war. Danach ergab sich für alle Faktoren innerhalb eines Fehlers von unter 6 % stets der gleiche Wert, sofern nur das Verhältnis der Signalintensitäten bei

den Massen 28 und 44 übereinstimmte. Systematische Abweichungen von diesen Korrekturfaktoren traten erst bei Konzentrationen auf, die wenigstens eine Größenordnung über denjenigen der zur Diskussion stehenden lagen. Innerhalb der relevanten, durch die thermischen Desorptionsexperimente mit CO festgelegten Konzentrationen, führten demnach gleiche Konzentrationsverhältnisse von CO und CO_2 und damit gleiche Signalverhältnisse immer wieder zu den gleichen Korrekturfaktoren, d.h. Signalverhältnisse und Korrekturfaktoren waren eindeutig miteinander korreliert. Dies eröffnete die Möglichkeit, für eine ganze Reihe unterschiedlicher Konzentrationsverhältnisse von CO und CO_2 Korrekturfaktoren zu ermitteln und damit den gesamten Bereich der thermischen Desorption von CO und CO_2 abzudecken.

Abb. 5 zeigt den Verlauf der auf diese Weise erhaltenen Korrekturfaktoren F(28) und F(44) für CO und CO_2 in Abhängigkeit vom Verhältnis der gemessenen Signalintensitäten bei den Massen 28 und 44. Da die numerische Anwendung der Korrektur beliebige Zwischenwerte erforderte, wurden analytische Regressionskurven berechnet. Für CO_2 wurde eine Gerade, für CO eine Funktion der Form A + B * exp (C * X) als Regressionsfunktion gewählt und laut Abb. 5 eine brauchbare Anpassung an die gemessenen Wertepaare erhalten. Eine nähere theoretische Untersuchung der Vorgänge im Separator und damit eine Festlegung von theoretischen Korrekturfaktoren war nicht Gegenstand dieser Arbeit.

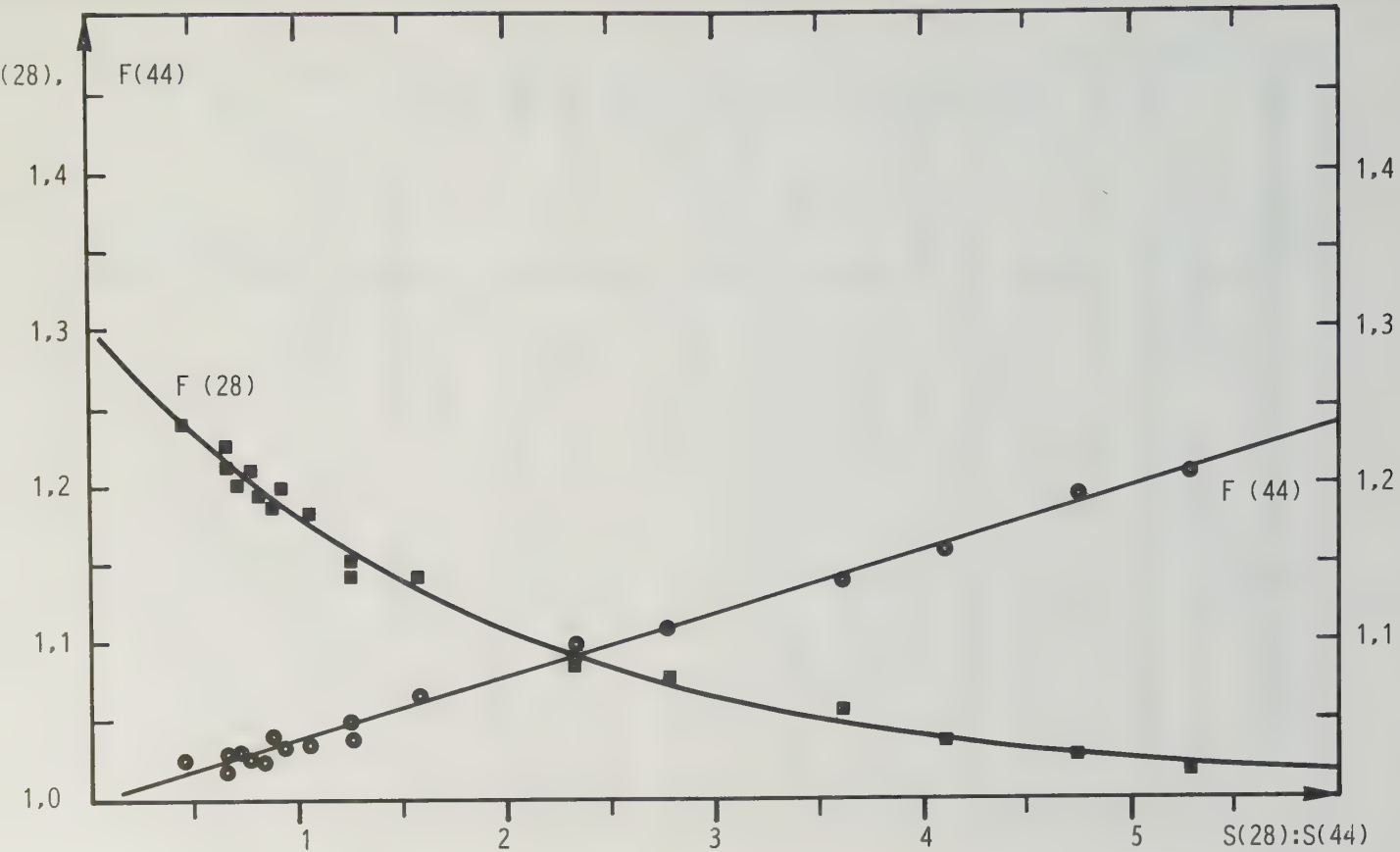


Abb. 5: Korrektur von Verdrängungserscheinungen im Separator: Abhängigkeit der Umrechnungsfaktoren F(28) und F(44) vom Verhältnis der Signalintensitäten S(28) und S(44) des Massenspektrometers

4) Fragmentierungserscheinungen im Massenspektrometer

Grundsätzlich war bei der massenspektroskopischen Registrierung als Folge des Elektronenbeschusses mit einer Fragmentierung der nachzuweisenden Produkte in ein charakteristisches Muster von Bruchstücken zu rechnen (Lit. 27-29). Die Gesamtheit aller aufgetretenen Produkte und Fragmente ist unter Berücksichtigung der natürlichen Isotopenverteilung (Lit. 108,109) in Tabelle 3 zusammengestellt. Die Signalintensitäten der Bruchstücke sind in Prozent des zugehörigen Molekülpeaks angegeben, der seinerseits auf 100 % normiert wurde. (Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden Bruchstücke mit einer Signalintensität unter 1 % nicht in Tab. 3 aufgenommen). Die aus der Literatur bekannten Werte (Lit. 27,28) ließen sich auf 1 % genau reproduzieren, insbesondere wurden die Angaben der Lieferfirma von ^{13}CO (Merck, Sharp & Dohme) bestätigt, wonach ^{13}CO mit ^{12}CO verunreinigt war und beide Gase stets im Verhältnis 9:1 nebeneinander vorlagen.

Für die folgenden Überlegungen erweist es sich als sinnvoll, die ursprünglich ins Massenspektrometer eingespeisten Produkte als Primärprodukte zu bezeichnen und auf diese Weise von den sogenannten Sekundärprodukten zu unterscheiden, unter denen im weiteren Fragmente verstanden werden sollen sowie Verunreinigungen, die auf den Anteil von ^{12}CO in ^{13}CO zurückzuführen sind. Tab. 3 zeigt anhand

EIGENSTÄNDIGES PRIMÄRPRODUKT	NORMIERTE SIGNALINTENSITÄTEN ALLER SEKUNDÄRPRODUKTE (Fragmente bzw .Verunreinigungen von Primärprodukten) Masse des jeweiligen Sekundärproduktes:										
	12	13	14	15	16	28	29	30	32	44	45
CO	4,7				1,7	100	1,2				
N_2			5,2			100					
NO			7,5	2,4	1,5			100			
O_2					3,6				100		
CO_2	6,7				9,4	8,2				100	
N_2O			12,9		5,0	10,8		31,1		100	
^{13}CO mit 1/9 ^{12}CO		4,7			1,7	11,1	100				
$^{13}CO_2$ mit 1/9 $^{12}CO_2$		6,8			9,4 10		8,3			11,1	100

Tab 3: Normierte Signalintensitäten von Sekundärprodukten aus Fragmentierung bzw. Verunreinigung von Primärprodukten (Zahlenangaben in Prozent des zugehörigen Molekülpeaks)

der unterstrichenen Werte auf, daß sich die Signale eigenständiger Primärprodukte zum Teil mit denjenigen von Sekundärprodukten überlagerten die zufällig die gleiche Masse besaßen. Beispielsweise führte die Fragmentierung von N_2O dazu, daß als Folge dieser Fragmentierung bei der Masse 28 10,8 % des Signals von N_2O beobachtet wurden und bei der Masse 30 31,1 % hiervon; die Signale der eigenständigen Primärprodukte N_2 bzw. NO wurden daher abhängig vom N_2O-Partialdruck durch die Fragmentierung von N_2O verfälscht.

Die Korrekturverfahren für Verfälschungen dieser Art (Lit. 79) sind in der letzten Spalte von Tab. 4 zusammengestellt und sollen am Beispiel der Experimente mit NO und ^{13}CO im weiteren erläutert werden. Nach der Adsorption von NO und des Gemisches aus ^{13}CO und 11,1 % (= 1/9) ^{12}CO war während der nachfolgenden thermischen Desorptionsphase mit der gleichzeitigen Existenz von $^{13}CO_2$, $^{12}CO_2$, N_2O, O_2, NO, ^{13}CO, ^{12}CO und N_2 in der Gasphase zu rechnen und daher mit vergleichsweise komplizierten Überlagerungserscheinungen, einmal als Folge der gleichen Massen von $^{12}CO_2$ und N_2O sowie von ^{12}CO und N_2 und einmal als Folge der zusätzlichen Bildung von Fragmenten. Wie der Lage der doppelt unterstrichenen Werte in Tab. 3 zu entnehmen ist, blieben lediglich die Molekülpeaks von $^{13}CO_2$ und O_2 von Sekundärprodukten unbeeinflußt. Als Folge der Verunreinigung von ^{13}CO durch ^{12}CO entfielen gemäß Tab. 3 (bei Vernachlässigung von Isotopieeffekten) auf das Signal der Masse 44 11,1 % (= 1/9) des Molekülpeaks von $^{13}CO_2$, so daß das

DESORPTION NACH ADSORPTION VON	PRIMÄR-PRODUKTE	SEKUNDÄRPRODUKTE ALS FRAGMENTE VON	SEKUNDÄRPRODUKTE ALS FOLGE VON ^{12}CO IN ^{13}CO	SIGNALINTENSITÄTEN I DER PRIMÄRPRODUKTE ALS FUNKTION DER REGISTRIERTEN SIGNALINTENSITÄTEN S
CO	CO_2	-	-	$I(CO_2) = S(44)$
	O_2, N_2	-	-	$I(O_2) = S(32)$, $I(N_2) = S(28)$
	CO	CO_2	-	$I(CO) = S(44) - 0{,}082 * I(CO_2)$
NO	N_2O, O_2	-	-	$I(N_2O) = S(44)$, $I(O_2) = S(32)$
	NO	N_2O	-	$I(NO) = S(30) - 0{,}311 * I(N_2O)$
	N_2	N_2O	-	$I(N_2) = S(28) - 0{,}108 * I(N_2O)$
^{13}CO UND NO (+ 1/9 ^{12}CO)	$^{13}CO_2$	-	-	$I(^{13}CO_2)=S(45)$
	N_2O	-	$^{12}CO_2$	$I(N_2O)=S(44)-I(^{12}CO_2)$; $I(^{12}CO_2)=1/9*I(^{13}CO_2)$
	O_2	-	-	$I(O_2) = S(32)$
	NO	N_2O	-	$I(NO) = S(30) - 0{,}311 * I(N_2O)$
	^{13}CO	$^{13}CO_2$	-	$I(^{13}CO) = S(29) - 0{,}083 * I(^{13}CO_2)$
	N_2	N_2O, $^{12}CO_2$	^{12}CO	$I(N_2) = S(28) - 0{,}108 * I(N_2O) - I(^{12}CO)$ mit $I(^{12}CO) = 1/9*I(^{13}CO) + 0{,}083*I(^{12}CO_2)$

Tab. 4: BERECHNUNG DER SIGNALINTENSITÄTEN I EIGENSTÄNDIGER PRIMÄRPRODUKTE IN ABHÄNGIGKEIT VON DEN SIGNALINTENSITÄTEN S ÜBERLAGERNDER MASSENGLEICHER SEKUNDÄRPRODUKTE (vgl. Text)

Signal von N_2O durch den verbleibenden Rest gegeben war. Ausgehend von diesem Signal konnte anhand der aus Tab. 3 bekannten Fragmentierung von N_2O in NO (und N_2) derjenige restliche Anteil des Signals bei der Masse 30 berechnet werden, der auf das Primärprodukt NO zurückzuführen war. Wie Tab. 3 ferner zeigt, wurde der Molekülpeak von ^{13}CO durch ein Fragment von $^{13}CO_2$ überlagert, dessen Signal 8,3 % des Signals von $^{13}CO_2$ betrug; damit konnte das Signal von ^{13}CO ermittelt werden und hieraus wiederum dasjenige der Verunreinigung ^{12}CO (entsprechend 11,1 % (= 1/9) von ^{13}CO). ^{12}CO wurde andererseits aber auch aus dem Sekundärprodukt $^{12}CO_2$ durch Fragmentierung gebildet, jedoch dürfte dieser Anteil hinreichend klein geblieben sein um seine Vernachlässigung zu rechtfertigen. Damit wurde es möglich, auch das Signal des Primärproduktes N_2 zu berechnen, und zwar dadurch, daß vom registrierten Signal bei der Masse 28 der Anteil von ^{12}CO sowie der Anteil von N_2 aus der Fragmentierung von N_2O abgezogen wurde.

All diese Überlegungen wurden in Form eines charakteristischen Überlagerungsmusters in Abb. 6 sowie als Rechenvorschriften für die numerische Korrektur der Signalintensitäten in der letzten Spalte der Tab. 4 zusammengefaßt. Abb. 6 enthält alle während der Kombinationsexperimente mit ^{13}CO (+ 1/9 ^{12}CO) + NO aufgetretenen Produkte, wobei diese ihrer Masse nach untereinander angeordnet wurden. Primärprodukte und Fragmente sind durch doppelte Linien, Primärprodukte und Verunreinigungen (als Folge des Anteils von

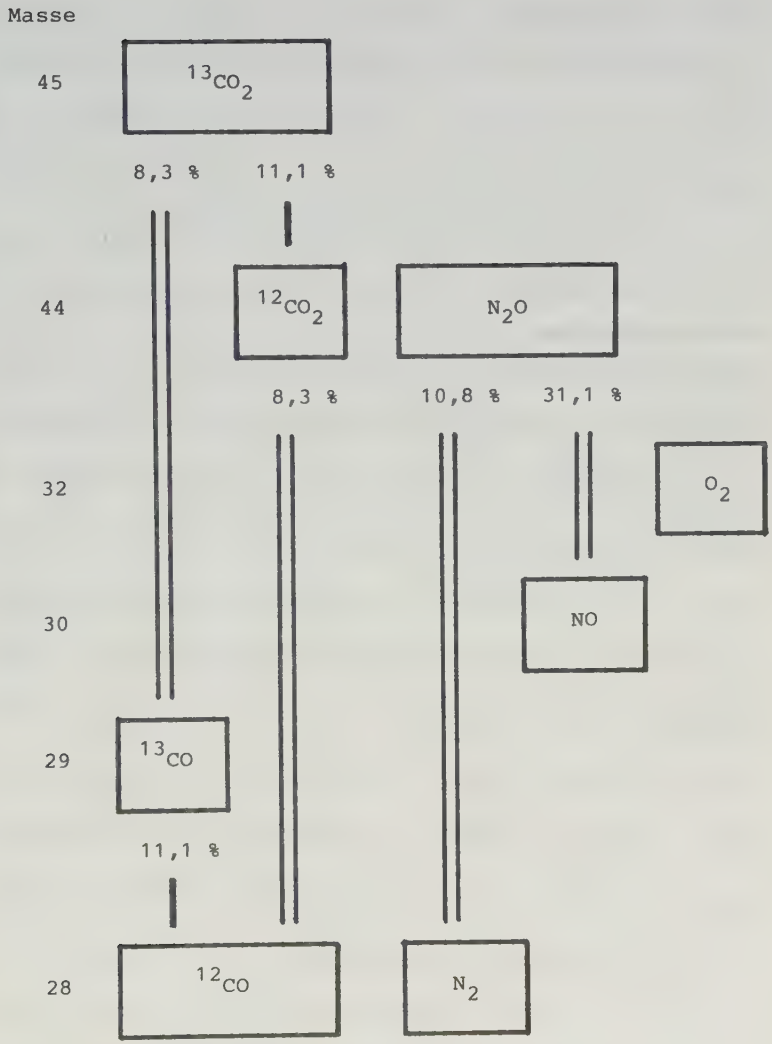


Abb. 6: Überlagerungsmuster der Signalintensitäten des Massenspektrometers bei den Kombinationsexperimenten mit ^{13}CO (+ 1/9 ^{12}CO) und NO

^{12}CO in ^{13}CO) durch einfache Linien miteinander verbunden. Die eingetragenen Zahlen geben die Intensitäten der Sekundärprodukte in Prozent an und sind auf die Intensitäten der jeweils korrespondierenden, über den Sekundärprodukten stehenden Molekülpeaks bezogen.

Unter Zugrundelegung von Abb. 6 war es vergleichsweise einfach, aus den gemessenen Signalintensitäten $\underline{\underline{S}}$ die hinsichtlich Überlagerung durch Sekundärprodukte ungestörten Signalintensitäten $\underline{\underline{I}}$ der eigenständigen Primärprodukte zu berechnen. Die zum Teil iterativ miteinander verknüpften Berechnungsvorschriften sind in Tab. 4 im unteren Teil der letzten Spalte zusammengestellt, der obere Teil enthält die Rechenvorschriften für alle übrigen Experimente.

In den gemäß Tab. 4 ermittelten Signalintensitäten sind zwar alle Überlagerungseffekte berücksichtigt, nicht jedoch der Umstand, daß das Signal eines jeden Primärproduktes um denjenigen Anteil verkleinert war, der auf dessen Fragmente entfiel. Um auch diesem Sachverhalt Rechnung zu tragen, wurden bei der Auswertung der Meßergebnisse die entsprechend Tab. 4 berechneten Signalintensitäten der Primärprodukte um diese jeweiligen spezifischen Anteile erhöht, unter Berücksichtigung der Ionisierbarkeiten der Primärprodukte auf der einen Seite sowie der charakteristischen Fragmente auf der anderen Seite (vgl. Tab.1 und 3) Dies erfolgte so, daß die Signalintensität eines jeden Fragmentes auf die Ionisierbarkeit des jeweiligen Primärproduktes normiert und die Signalintensität dieses Pri-

märproduktes um sämtliche Anteile seitens der Fragmente vergrößert wurde.

5) Langzeitstabilität und Reproduzierbarkeit

Um die Zuverlässigkeit der Messergebnisse zu überprüfen wurden gleiche TDS-Experimente in Abständen von einigen Monaten wiederholt. Dabei zeigte es sich, daß die Signalkurven des Wärmeleitfähigkeitdetektors innerhalb eines Fehlers von 1,5 % sehr gut reduzierbar waren, daß andererseits aber die Empfindlichkeit des Massenspektrometers je nach Art der zwischenzeitlich durchgeführten Experimente zum Teil drastisch zurückgegangen war. Diese Empfindlichkeitsabnahme bezog sich auf den gesamten Massenbereich und führte substanzunspezifisch zu einer Abnahme der Signalintensitäten aller Massen um den gleichen Bruchteil. Innerhalb eines einzelnen TDS-Experimentes konnte diese Abnahme zwar vernachlässigt werden, im Laufe der Zeit zeigten die Kontrollexperimente aber doch eine um etwa den Faktor 10 abgesunkene Empfindlichkeit des Massenspektrometers an. Mit ein Grund für diese Beobachtung lag in der Kontamination von Ionenquelle und Massenfilter, weshalb beide Teile von Zeit zu Zeit (so weit dies möglich war) zerlegt und gereinigt wurden. Der dominierende Einfluß der Empfindlichkeitsabnahme rührte jedoch von einem als Nachweisgerät dienendem Dynodenmultiplier her, dessen empfind-

liche Prallschicht von agressiven Gasen wie NO, O_2 und teilweise auch N_2O in Mitleidenschaft gezogen wurde (Lit. 30-32). Alle anderen aufgetretenen Produkte zeigten diesbezüglich keine Auswirkungen auf den Multiplier. Zum Teil erholte sich der Multiplier von Experiment zu Experiment wieder, über mehrere Jahre hinweg konnte der Rückgang seiner Empfindlichkeit jedoch nicht vernachlässigt werden. In Grenzen ließ sich die abnehmende Empfindlichkeit durch eine Erhöhung der Versorgungsspannung ausgleichen, jedoch war bald deren Obergrenze erreicht und es zeigten sich unstetig variierende Verstärkungsfaktoren. Der Einbau eines neuen Multipliers bestätigte die obigen Aussagen, letztlich ergab sich aber auch für diesen Multiplier insbesondere bei der Einspeisung von NO die gleiche Abnahme der Empfindlichkeit. Um den Multiplier zu schonen, wurde daher bei den Adsorptionsexperimenten mit NO, N_2O und O_2 nach Möglichkeit das Massenspektrometer abgeschaltet.

Einen Eindruck der beschriebenen Empfindlichkeitsabnahme vermittelt Abb. 7, in der über einen Zeitraum von 25 Minuten NO in einer Konzentration ins Massenspektrometer eingespeist wurde, wie sie während der Adsorptionsphasen geherrscht hatte (25 kPa). Repräsentativ für den gesamten Massenbereich wurden die Massen 28, 30, 32 und 44 ausgewählt und die Signalintensitäten zu Beginn dieses Experimentes jeweils auf 100 % normiert.

Um anhand der Signale des Massenspektrometers dennoch zuverlässige und vor allem von der Vorgeschichte unabhängi-

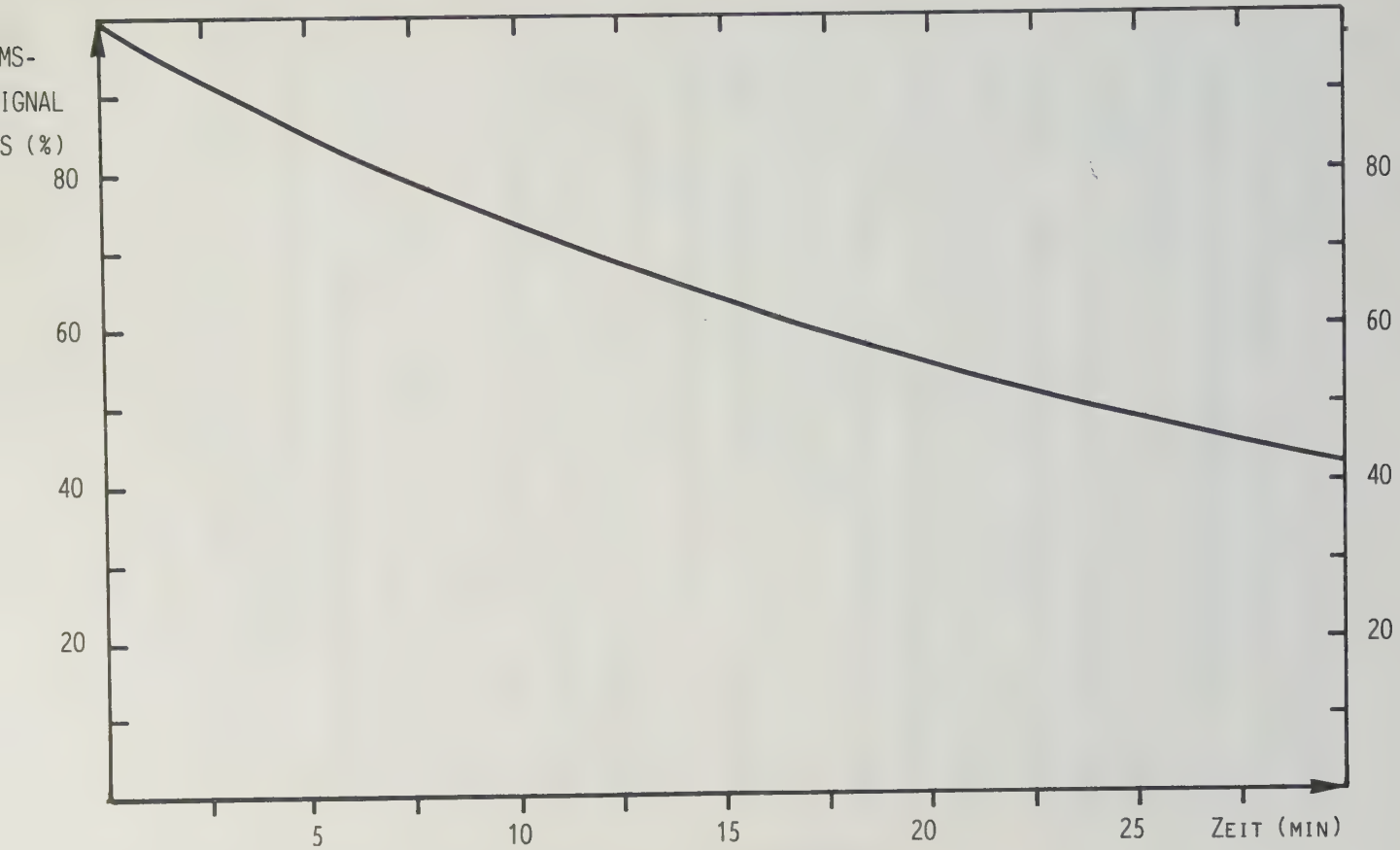


ABB. 7: ZEITABHÄNGIGKEIT DER RELATIVEN SIGNALINTENSITÄTEN RS DES MASSENSPEKTROMETERS BEI DER EINSPEISUNG VON NO

ge Aussagen machen zu können, wurde ein Verfahren entwickelt, mit dessen Hilfe die Signale des Massenspektrometers auf gleiche Empfindlichkeiten normiert werden konnten. Dieses Verfahren beruhte darauf, die differentiellen Massensignale des Massenspektrometers an das integrale und reproduzierbare Signal des Wärmeleitfähigkeitsdetektors zu koppeln und soll im weiteren als Anpassung bezeichnet werden. Diese Anpassung ermöglichte einen zuverlässigen Vergleich zeitlich weit auseinander liegender Experimente und wird nachfolgend am Beispiel der Auswertung von thermischen Desorptionsprofilen hergeleitet.

Als Folge einer äquidistanten Ablesung lagen die Ordinatenwerte der thermischen Desorptionsprofile in Form von N (= 47) Signalwerten $\underline{\underline{W}}$ des Wärmeleitfähigkeitsdetektors vor sowie in Form von N * M Signalwerten $\underline{\underline{S}}$ des Massenspektrometers, wobei M die Anzahl der Massen aller Desorptionsprodukte angibt. Den weiteren Überlegungen sollen zunächst die nachstehend angegebenen Bezeichnungen vorangestellt werden:

$\underline{N = 47}$: Anzahl der Ordinatenwerte eines einzelnen Profils (Ablesung der Signalintensitäten in Abständen von 10 K)

$\underline{j = 1...N}$: diskrete Laufvariable zur Charakterisierung eines einzelnen Ordinatenwertes

$\underline{M}$: Anzahl der insgesamt registrierten Desorptionsprodukte (M = 6 bei Experimenten mit ^{13}CO, M = 4 sonst)

<u>i = 1...M</u> : diskrete Laufvariable zur Charakterisierung einer bestimmten Masse

<u>X = X(i,j)</u> : Konzentration des Desorptionsproduktes mit der Masse i an der Stelle j

<u>W = W(j)</u> : Signal des Wärmeleitfähigkeitsdetektors an der Stelle j

<u>S = S(i,j)</u> : Signal des Massenspektrometers für die Masse i an der Stelle j

<u>k,l</u> : Indizes zur Charakterisierung identischer, mit unterschiedlicher Registrierempfindlichkeit des Massenspektrometers durchgeführter Experimente.

Für diese Experimente gilt für alle j:

1) $W_k = W_l$ wegen der strengen Reproduzierbarkeit des Wärmeleitfähigkeitsdetektor-Signals

2) $S_k =/= S_l$ nach Voraussetzung

(Aus Gründen der Übersichtlichkeit soll im weiteren die Abhängigkeit der Größen X, W und S von der Desorptionstemperatur lediglich durch die Angabe der Laufvariablen j gekennzeichnet werden).

Als Folge der extrem hohen Wärmeleitfähigkeit des Trägergases Helium (vgl. Tab. 1) und der vergleichsweise geringen Konzentrationen der Desorptionsprodukte war das Signal des Wärmeleitfähigkeitsdetektors stets proportional zur Summe der Konzentrationen der Desorptionsprodukte:

$$W(j) = a * SUMME_i\ X(i,j) \qquad \text{(Gl. A)}$$

Auf der anderen Seite wurden die gleichen Konzentrationen X(i,j) auch vom Massenspektrometer registriert, wobei allerdings die substanzspezifischen Ionisierbarkeiten zu berücksichtigen waren:

$$S(i,j) * A(i) = X(i,j) \qquad \text{(Gl. B)}$$

Um das Verfahren der Anpassung möglichst universell zu gestalten und unabhängig von Art und Anzahl der registrierten Produkte zu halten, wurde bei der Koppelung der differentiellen Massenspektrometersignale an das integrale Signal des Wärmeleitfähigkeitsdetektors auf eine Einführung der substanzspezifischen Ionisierbarkeiten verzichtet und in Gl. A die Konzentrationen X(i,j) durch die Signalintensitäten S(i,j) angenähert. Hierdurch ging naturgemäß die Gültigkeit der Gl. A verloren, statt dessen wurde die nachfolgende Ungleichung erhalten:

$$W(j) - c * SUMME_i\ S(i,j) =/= 0 \qquad \text{(Gl. C)}$$

Eine plausible Rechtfertigung für diesen Ansatz ist darin begründet, daß man in Gl. A die Konzentrationen X(i,j) mit Hilfe von Gleichung B ersetzen und jeden ein-

zelnen Faktor A(i) durch einen mittleren, über alle M Massen gemittelten Faktor A annähern kann:

$$W(j) = a * SUMME_i \; A(i) * S(i,j)$$
$$=/= \; a * SUMME_i \; A * S(i,j)$$
$$\text{mit } A = 1/M * SUMME_i \; A(i)$$

Also:

$$W(j) - c * SUMME_i \; S(i,j) =/= 0, \text{ (wobei } c = a * A)$$

Gl. C enthält einen Faktor c, der im weiteren auch als Anpassungsfaktor bezeichnet werden soll und der bei der Auswertung der Desorptionsprofile im Sinne einer minimalen quadratischen Abweichung optimiert wurde. Ein besonderer Vorteil dieses Verfahrens lag in der Wahl eines einzigen Anpassungsfaktors wodurch garantiert wurde, daß die Signale des Massenspektrometers ihrem Verhältnis nach stets erhalten blieben. Zur Vermeidung von Willkür wurden sämtliche N Ordinatenwerte herangezogen und der nachfolgende Ausdruck T minimalisiert:

$$T = SUMME_j \; (W(j) - c * SUMME_i \; S(i,j))^2 \qquad \text{(Gl. D)}$$

Wie im weiteren gezeigt wird, führte eine Optimierung dieser Art stets zu optimierten c-Werten c_0, mit deren Hilfe unterschiedliche Registrierempfindlichkeiten des Massenspektrometers multiplikativ ausgeglichen werden konnten.

Die Differentiation des Ausdrucks T nach c und die Überprüfung der 2. Ableitung führte zur folgenden Bedingung für c_0:

$$\text{SUMME}_j\ W(j) = c_0 * \text{SUMME}_j\ \text{SUMME}_i\ S(i,j) \qquad \text{(Gl. E)}$$

Für identische Kontrollexperimente k und l, die mit unterschiedlichen Registrierempfindlichkeiten des Massenspektrometers durchgeführt wurden, gilt wegen der strengen Reproduzierbarkeit des Wärmeleitfähigkeitsdetektorsignals bzw. wegen der für alle Massen gleichen Empfindlichkeitsabnahme des Massenspektrometers:

1) $W_k(j) = W_l(j)$ für alle j,

d.h.: $\text{SUMME}_j\ W_k(j) = \text{SUMME}_j\ W_l(j)$ (Gl. F)

2) $S_k(i,j)$ proportional zu $S_l(i,j)$

d.h.: $S_k(i,j) = d * S_l(i,j)$ (Gl. G)

wobei d ungleich 1 und unabhängig von i, j ist.

Das Verfahren der Anpassung identischer Kontrollexperimente führte bei unterschiedlichen Registrierempfindlichkeiten des Massenspektrometers zu unterschiedlichen optimierten Anpassungsfaktoren c_{0k} und c_{0l} für die gilt:

$$\text{SUMME}_j\ W_k(j) = c_{0k} * \text{SUMME}_j\ \text{SUMME}_i\ S_k(i,j) \qquad \text{(Gl. H)}$$

$$\text{SUMME}_j\ W_l(j) = c_{0l} * \text{SUMME}_j\ \text{SUMME}_i\ S_l(i,j) \qquad \text{(Gl. I)}$$

Wegen der Reproduzierbarkeit des Wärmeleitfähigkeitsdetektor-Signals müssen die beiden rechten Seiten der Gleichungen H und I untereinander gleich sein, d.h. es gilt:

$$c_{0k} * \text{SUMME}_j \ \text{SUMME}_i \ S_k(i,j) = c_{01} * \text{SUMME}_j \ \text{SUMME}_i \ S_1(i,j) \qquad \text{(Gl. J)}$$

Mit Gl. G ergibt sich hieraus die Gleichung K:

$$c_{0k} * \text{SUMME}_j \ \text{SUMME}_i \ d * S_1(i,j) = c_{01} * \text{SUMME}_j \ \text{SUMME}_i \ S_1(i,j) \qquad \text{(Gl. K)}$$

oder, da d unabhängig von i und j war:

$$c_{0k} * d = c_{01}, \quad \text{d.h.:} \quad d = c_{01}/c_{0k} \qquad \text{(Gl. L)}$$

Mit Gleichung G folgt:

$$c_{0k} * S_k(i,j) = c_{01} * S_1(i,j) \quad \text{für alle i, j} \qquad \text{(Gl. M)}$$

Die Minimalisierung der quadratischen Abweichung von identischen Kontrollexperimenten lieferte also die optimierten Anpassungsfaktoren stets so, daß für jede Masse i und für jeden Abszissenwert j das Produkt aus Anpassungsfaktor und registrierter Signalintensität jeweils gleich war. Dies bedeutet, daß die während der Kontrollexperimente

unterschiedlichen Registrierempfindlichkeiten des Massenspektrometers durch diese Multiplikation auf eine stets gleiche Norm-Empfindlichkeit bezogen und damit ausgeglichen wurden. Demzufolge waren die Signalintensitäten nach der erfolgten Anpassung unabhängig von der während des jeweiligen Experimentes gerade vorgelegenen Empfindlichkeit, d.h. die angepaßten Signalintensitäten unterschiedlicher Experimente konnten direkt miteinander verglichen werden.

6) Sättigungseffekte im Massenspektrometer

Bei der massenspektroskopischen Registrierung thermischer Desorptionsprodukte wurde für höhere Konzentrationen ein nicht-linearer Zusammenhang zwischen Partialdruck und Signal des Massenspektrometers beobachtet. Zwischen beiden Größen bestand eine Abhängigkeit in dem Sinne, daß für höhere Konzentrationen Sättigungseffekte im Massenspektrometer auftraten, die bei einer Umrechnung der Signale des Massenspektrometers in Einheiten des Partialdrucks grundsätzlich zu berücksichtigen waren. Eine solche Umrechnung erwies sich allerdings nur im Fall der vergleichsweise einfach gelagerten thermischen Desorption nach der Adsorption von CO als angebracht, TDS-Experimente mit NO wurden wegen der hohen Zahl von Evolutions- bzw. Desorptions-

produkten und wegen möglicher Einflüsse seitens der Multiplier-Empfindlichkeit diesbezügilch nicht korrigiert.

Abb. 8 zeigt den Zusammenhang zwischen Partialdruck und Signal des Massenspektrometers wie er für CO erhalten wurde. Die gleiche Kurve wurde auch für CO_2 beobachtet, sofern auf die Ionisierbarkeit von CO normiert und die Konzentration von CO_2 nicht zu hoch gewählt wurde, so daß Erscheinungen der Massendiskriminierung im Separator eine Rolle spielten. Entspechend Abb. 8 trat der Sättigungseffekt im Massenspektrometer mit zunehmendem Partialdruck immer mehr in den Vordergrund und konnte bei den thermischen Desorptionsexperimenten nicht mehr unberücksichtigt bleiben. Wie Messungen mit unterschiedlicher Versorgungsspannung des Multipliers zeigten, waren Sättigungseffekte dieser Art grundsätzlich unabhängig von der Multiplierempfindlichkeit, desgleichen ließen sich auch keine Einflüsse seitens einer Massendiskriminierung im Separator erkennen, sofern die eingespeisten Konzentrationen deutlich größer waren als der jeweilige Luftuntergrund. Für alle TDS-Experimente mit CO als alleinigem Adsorptiv war die Kurve der Abb. 8 innerhalb eines Fehlers von 3 % reproduzierbar, was durch Kontrollmessungen zwischen diesen Experimenten aufgezeigt wurde. Somit war es zumindest für diese Experimente grundsätzlich möglich, Massenspektrometer-Signale mit Hilfe des Wärmeleitfähigkeitsdetektor-Signals zu eichen und auf absolute Einheiten des Partialdrucks umzurechnen.

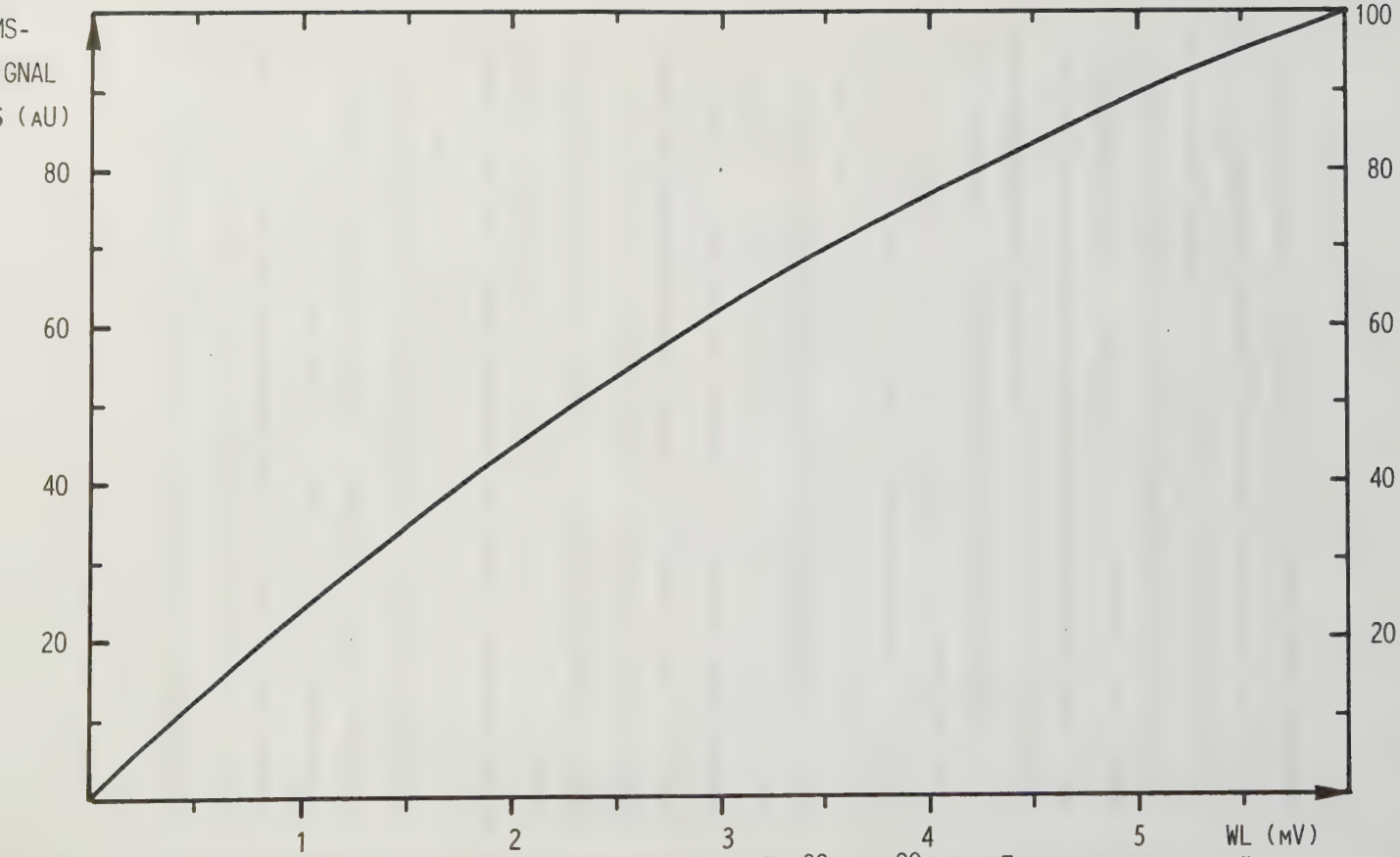


Abb. 8: Relatives Signal MS des Massenspektrometers für CO und CO_2 als Funktion des zugehörigen Wärmeleitfähigkeitsdetektor-Signals WL (Heizstrom 350 mA)

D) AUSWERTEVERFAHREN

1) Korrekturen der thermischen Desorptionsprofile

Die mit Hilfe der Apparatur erhaltene Information wurde mit einem Sechskanalschreiber aufgezeichnet sowie in Form von kurzfristig eingeschobenen Übersichtsspektren des gesamten Massenbereiches festgehalten. Ein Kanal des Sechskanalschreibers war für die Temperatur der Probe, ein Kanal für das Signal des Wärmeleitfähigkeitsdetektors und die restlichen Kanäle für die 4 Massensignale des Massenspektrometers reserviert. Mit Hilfe dieser 4 Massensignale wurden pro Experiment 4 Massenprofile erhalten, die mit den bereits beschriebenen Korrekturverfahren weiter ausgewertet wurden. Darüber hinaus wurden die Massenprofile in der üblichen Weise behandelt, beispielsweise wurde auf gleiche Registrierempfindlichkeit normiert und der Untergrund linear abgezogen. Da die Anwendung der Korrekturverfahren für alle Experimente nicht in der gleichen Weise möglich war, sind Art und Reihenfolge dieser Korrekturen in Tab. 5 zusammengefaßt.

Es bleibt nachzutragen, daß im Fall der kombinierten Adsorption von ^{13}CO und NO mit dem gleichzeitigen Auftreten von maximal 6 thermischen Desorptionsprodukten zu rechnen war, daß die Apparatur aber nur die kontinuierliche Überwachung von höchstens 4 Produkten gestattete. Aus diesem

Prozedur	Adsorptiv CO	NO	^{13}CO und NO
Normierung auf gleiche Registrierempfindlichkeit des MS	x	x	x
Korrektur im Hinblick auf			
Laufzeiteffekte	x	x	x
Sekundärprodukte im MS	x	x	x
Massendiskriminierung im Separator	x	-	-
Subtraktion des Untergrundes	x	x	x
Anpassung der Signale des MS an das Signal des WL	x	x	x
Korrektur von Sättigungseffekten im MS	x	-	-
Eichung des MS mit Hilfe des WL	x	-	-

Tab.5: Verfahren zur Aufbereitung der thermischen Desorptionsprofile (Abkürzungen: MS = Massenspektrometer, WL = Wärmeleitfähigkeitsdetektor)

Grund wurden die betreffenden Experimente in identischer Weise mehrmals mit ^{12}CO und wenigstens einmal mit ^{13}CO durchgeführt und die erhaltenen Massenprofile miteinander verglichen. Bei den Experimenten mit ^{12}CO wurden die Profile der Massen 28, 30, 32 und 44, bei den Experimenten mit ^{13}CO diejenigen der Massen 28, 29, 44 und 45 aufgezeichnet. Ein Vergleich aller Profile zeigte, daß bis auf unterschiedliche Registrierempfindlichkeiten innerhalb der Fehlergrenzen stets die gleichen Signalprofile für N_2 und CO (^{13}CO) sowie N_2O und CO_2 ($^{13}CO_2$) erhalten wurden: Dementsprechend bestand Übereinstimmung zwischen dem Profil der Masse 28 (N_2 + CO) des Experimentes mit ^{12}CO und dem Summenprofil der Massen 28 und 29 (N_2 + ^{13}CO + ^{12}CO) des Experimentes mit ^{13}CO; ferner waren innerhalb der Fehlergrenzen das Profil der Masse 44 (N_2O + CO_2) für das Experiment mit ^{12}CO und das Summenprofil der Massen 44 und 45 (N_2O + $^{13}CO_2$ + $^{12}CO_2$) für das Experiment mit ^{13}CO untereinander gleich. Grundsätzlich darf daher gefolgert werden, daß Isotopieeffekte innerhalb der vorliegenden Fehlergrenzen vernachlässigt werden konnten; darüber hinaus ermöglichten es die beobachteten Übereinstimmungen die Profile der Massen 30 und 32 aus den Experimenten mit ^{12}CO auf die jeweilige Registrierempfindlichkeit der Experimente mit ^{13}CO zu normieren, sie mit den Profilen der Massen 28, 29, 44 und 45 aus dem Experiment mit ^{13}CO zusammenzufassen und die Anpassung an das Signal des Wärmeleitfähigkeitsdetektors durchzuführen.

Neben den in Tab. 5 angegebenen, in Ordinatenrichtung wirkenden Verfahren war eine Korrektur der aufgezeichneten Massenprofile auch in Richtung der Abszisse (Zeitachse) durchzuführen, da infolge von Laufzeiteffekten der Nullpunkt auf der Abszisse nicht mit dem Ursprung übereinstimmte der für die Massenprofile gültig war. Wenn beispielsweise Teilchen von der Probe desorbierten, so erfolgte deren massenspektroskopischer Nachweis wegen der endlichen Transportgeschwindigkeit zwischen Probe und Massenspektrometer erst zu einem um durchschnittlich 58 Sekunden späteren Zeitpunkt. Dementsprechend lag der für die Desorptionsprofile gültige Ursprung "rechts" vom Abszissennullpunkt, d.h. er war in Richtung positiver Abszissenwerte verschoben. Um diese Verschiebung auszugleichen wurde der (vorgegebene) Abszissennullpunkt beibehalten und der für die Desorptionsprofile gültige Ursprung mit dem Abszissennullpunkt dadurch zur Deckung gebracht, daß die Desorptionsprofile um 58 Sekunden nach "links", also in Richtung kleinerer Abszissenwerte verschoben wurden. Da die vergleichsweise komplexen Verarbeitungsvorschriften für die Ordinatenwerte der Massenprofile ohnehin den Einsatz einer EDV-Anlage erforderlich machten empfahl es sich, auch diese seitliche Verschiebung numerisch zu korrigieren und so den hohen Aufwand einer graphischen Korrektur zu umgehen.

Die Überlegung die diesem Verfahren zugrunde lag soll im folgenden vorgestellt werden und beruhte darauf, durch eine Gruppe benachbarter (äquidistanter) Ordinatenwerte ein

Interpolationspolynom zu legen und mit dessen Hilfe an der durch die Verschiebung gegebenen, gewünschten Stelle zu interpolieren. Da sich eine lineare Interpolation als zu ungenau erwies und neben Krümmung auch das Wendeverhalten der Desorptionsprofile erfasst werden sollte, wurde eine Interpolation nach der Art von kubischen Splines gewählt (Lit. 110,111). Dementsprechend wurden jeweils 4 benachbarte (äquidistante) Ordinatenwerte zu einer Gruppe zusammengefaßt, mit Hilfe dieser Stützstellen eine kubische Parabel berechnet und die Interpolation zwischen dem 2. und 3. Wert ausgeführt. Da die Verschiebung stets kleiner war als der Abszissenabstand der Ordinatenwerte, war innerhalb der 4 Interpolationspunkte beispielsweise der 2. Stützstelle ein Wert zwischen der 2. und der 3. Stützstelle zugeordnet. Für jedes Polynom wurde im allgemeinen nur einmal, und zwar zwischen der 2. und 3. Stützstelle interpoliert; auf diese Weise ließen sich größere Abweichungen vom tatsächlichen Kurvenverlauf vermeiden, die als Folge betragsmäßig stark anwachsender Parabeläste in den beiden äußeren Bereichen des jeweiligen Interpolationspolynoms bei stärker gekrümmten Kurventeilen zu beobachten waren. In diesem Sinne wurden, beginnend mit dem 1. Ordinatenwert, kubische Interpolationspolynome durch Gruppen von jeweils 4 Stützstellen gelegt und alle 47 Ordinatenwerte dadurch abgearbeitet, daß nach jeder Interpolation die Nummer der 1. Stützstelle um 1 erhöht wurde; dies führte zu der in der nachstehenden Tabelle 6 angegebenen Zuordnung.

Gruppe der Stützstellen	Bereich der Interpolation			Zu ersetzende Stützstelle
1, 2, 3, 4		...	1	1
"	1	...	2	2
"	2	...	3	3
2, 3, 4, 5	3	...	4	4
3, 4, 5, 6	4	...	5	5
.	.		.	.
.	.		.	.
k,k+1,k+2,k+3	k+1	...	k+2	k+2
.	.		.	.
.	.		.	.
43,44,45,46	44	...	45	45
44,45,46,47	45	...	46	46
"	46	...	47	47

Tab. 6: Korrektur der seitlichen Versetzung für thermische Desorptionsprofile:

Festlegung a) der Stützstellengruppen innerhalb der (äquidistanten) Meßwerte (Nr. 1 - 47)

b) des Bereiches der Interpolation

c) der Zuordnung des interpolierten Wertes (vgl. Text).

Im weiteren sollen die Formeln zusammengestellt werden, die dieser Interpolation zugrunde lagen. Jedes Interpolationspolynom P war eindeutig bestimmt durch seine Koeffizienten a_0, a_1, a_2, a_3, die wiederum festgelegt waren durch die Gruppe der Ordinatenwerte y_k, y_{k+1}, y_{k+2}, y_{k+3} mit den zugeordneten Abszissenwerten x_k, x_{k+1}, x_{k+2}, x_{k+3}. Zur Bestimmung der Koeffizienten wurde das nachstehend angegebene, linear-inhomogene Gleichungssystem mit Hilfe von Determinanten bzw. bekannten Eliminationsverfahren gelöst (Lit. 112-114):

$P(x_{k+i}) = y_{k+i}$, wobei: $k = 1...44$ und $i = 0...3$

Also: $y_{k+i} = a_0 + a_1 * x_{k+i} + a_2 * x_{k+i}^2 + a_3 * x_{k+i}^3$

Eine wesentliche Vereinfachung der Rechnung wurde dadurch erreicht, daß der Stützstellenabstand auf 1 normiert und jedes Interpolationspolynom stets auf die 1. Stützstelle und nicht auf die Nummer des gerade zur Diskussion stehenden Ordinatenwert bezogen wurde. Unter dieser Voraussetzung wurden für die Koeffizienten a_0, a_1, a_2, a_3 die nachstehend angegebenen, vergleichsweise einfachen Ausdrücke erhalten:

$$a_0 = y_k \qquad (k = 1...44)$$

$$a_1 = (-11 * y_k + 18 * y_{k+1} - 9 * y_{k+2} + 2 * y_{k+3})/6$$

$$a_2 = (2 * y_k - 5 * y_{k+1} + 4 * y_{k+2} - y_{k+3})/2$$

$$a_3 = (-y_k + 3 * y_{k+1} - 3 * y_{k+2} + y_{k+3})/6$$

Mit Hilfe dieser Koeffizienten wurde für jede Gruppe von 4 Stützstellen der zugehörige Polynomwert an der durch die Verschiebung V gegebenen Stelle berechnet. Für den häufigsten Fall der Interpolation zwischen der 2. und 3. Stützstelle lautete die entsprechende Formel beispielsweise:

$$P(1+V) = a_0 + a_1 * (1+V) + a_2 * (1+V)^2 + a_3 * (1+V)^3$$

Hierbei ist zu berücksichtigen, daß aus Gründen einer einfacheren Berechnung der Polynomkoeffizienten die erste Stützstelle den Wert 0 zugewiesen bekam; infolge des auf 1 normierten Stützstellenabstandes war daher bei (1 + V) zu interpolieren.

2) Frontalanalyse

Solange während der Adsorptionsphasen keine Evolutionsprodukte gebildet wurden war es auf vergleichsweise einfache Art möglich, mit Hilfe des Wärmeleitfähigkeitsdetektor-Signals den irreversibel gebundenen Anteil des Adsorptivs quantitativ zu ermitteln (Lit. 107,115-117). Das Verfahren nach dem dies geschah bezeichnet man üblicherweise als "Frontalanalyse", es wurde bei allen Experimenten mit ^{12}CO durchgeführt und ergab stets gute Übereinstimmungen mit gravimetrischen Messungen. Da bei der Durch-

führung dieses Verfahrens die Bestimmung eines für zukünftige Anwendungen wichtigen Zusammenhanges erforderlich wurde (Kurve D in Abb. 9), soll das Prinzip dieser Methode nachfolgend anhand der Abb. 9 kurz erläutert werden.

In Abb. 9 stellt das Profil A den typischen Signalverlauf des Wärmeleitfähigkeitsdetektors während einer Adsorption von CO dar. Der Zeitpunkt t_0 markiert diejenige Stelle, bei der auf den Adsorptivgasstrom umgeschaltet wurde. Wegen der endlichen Laufzeit zwischen Umschalthahn und Wärmeleitfähigkeitsdetektor konnte das entsprechende Signal aber nicht schon zum Zeitpunkt t_0 sondern erst bei t_1 registriert werden; t_2 kennzeichnet den Übergang von der Adsorptionsphase zur isothermen Desorption, die solange beibehalten wurde, bis zu einer Zeit t_3 ($t_3 - t_2$ = ca. 40 min) das Signal des Wärmeleitfähigkeitsdetektors vernachlässigbar klein geworden war. Jede Adsorptionsphase wurde stets so durchgeführt, daß das Adsorptivgas in Form eines Rechteckprofils angeboten wurde, wie es beispielsweise das bei t_1 beginnende Profil R in Abb. 9 zeigt. Das Profil R ließ sich wegen Diffusionserscheingungen in der Probe (und zum Teil auch im Rohrleitungssystem) nicht direkt beobachten, jedoch war es in einigen Fällen möglich, das reine Diffusionsprofil D zu messen. Diese Messung setzte voraus, daß ein Vergleichsgas existierte das sich hinsichtlich Diffusionserscheinungen wie das Adsorptivgas verhielt, gleichzeitig aber an der Probe nicht adsorbierte. Für die

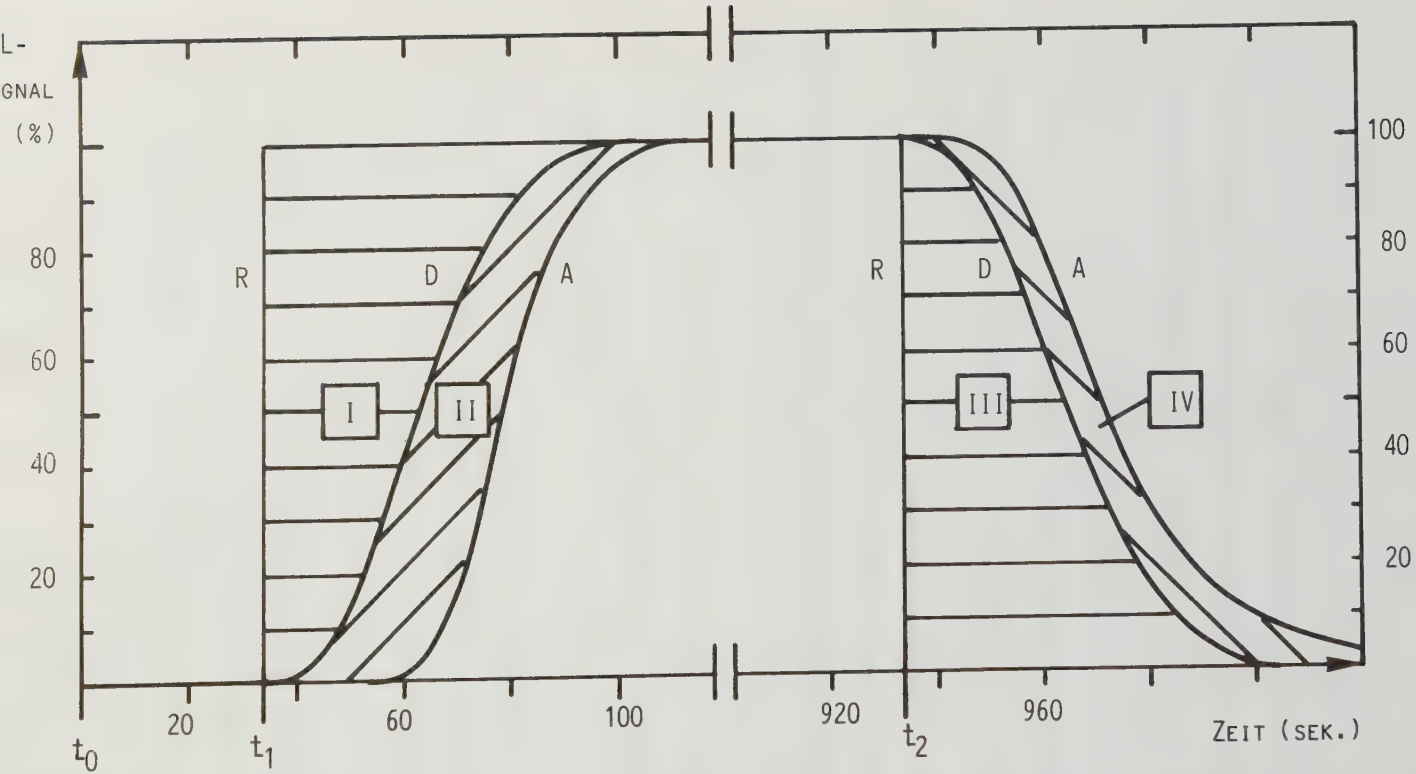


ABB. 9: ZEITABHÄNGIGKEIT DES (RELATIVEN) WÄRMELEITFÄHIGKEITSDETEKTOR-SIGNALS WL WÄHREND EINER TYPISCHEN ADSORPTIONSPHASE (PROFIL A: SIGNAL FÜR CO, PROFIL D: SIGNAL FÜR N_2, BEDEUTUNG DES RECHTECKPROFILS R UND DER FLÄCHEN I - IV SIEHE TEXT)

Experimente mit CO stand in Form von N_2 ein solches Vergleichsgas zur Verfügung.

Anhand der Abb. 9 lassen sich hinsichtlich der Flächen I, II, III und IV einige grundsätzliche Aussagen machen: Da Profil D voraussetzungsgemäß von Erscheingungen der Adsorption unabhängig war und nur die reinen Diffusionseffekte aufzeigte, müssen in Abb. 9 die Flächen unter dem Rechteckprofil R und dem Diffusionsprofil D gleich sein, was die Übereinstimmung der Flächen I und III zur Folge hat. Da Profil A aus Profil D dadurch hervorging, daß neben Erscheinungen der Diffusion auch solche der Adsorption auftraten, ist die Fläche II grundsätzlich ein Maß für die Zahl der ingesamt, d.h. reversibel und irreversibel adsorbierten Moleküle. Demgegenüber repräsentiert die Fläche IV den Anteil derjenigen Moleküle die während der isothermen Desorptionsphase desorbierten, die also reversibel gebunden waren. Damit ist für die Adsorptionsphase der Anteil der irreversibel adsorbierten Moleküle durch die Differenz der Flächen II und IV gegeben. Die Anzahl dieser Moleküle läßt sich aus den Eichgeraden des Wärmeleitfähigkeitsdetektors relativ problemlos ermitteln, wenn man berücksichtigt, daß diese Eichgeraden einen Partialdruck und damit letztlich eine Molzahl festlegen.

Da das Verfahren der Frontalanalyse in hohem Maße vom Profil D abhing, erfolgte eine mehrmalige Registrierung gerade dieses Profils, und zwar sowohl mit allen Proben und N_2 als Testgas als auch mit inertem Quarzmaterial gleicher

Körnung und CO als Testgas. In allen Fällen ergab sich innerhalb eines Fehlers von 3,5 % stets das gleiche Profil D, das sich damit im Fall von CO als Adsorptiv grundsätzlich zu allen Ermittlungen der Flächen III und IV heranziehen läßt.

Eine Problematik der Frontalanalyse lag darin, daß das Signal des Wärmeleitfähigkeitsdetektors sowohl während der Adsorptionsphase als auch während der isothermen Desorptionsphase nur asymptotisch gegen den jeweiligen Grenzwert strebte. Dies hatte zur Folge, daß die Flächen III und IV nicht mit beliebiger Genauigkeit bestimmt werden konnten, was für die Anzahl der irreversibel adsorbierten Moleküle letztlich zu einem relativ großen Fehler von 10 % führte. Innerhalb dieses Fehlers ergaben mehrfach durchgeführte Frontalanalysen für gleiche Experimente jedoch stets den gleichen Wert.

3) Zusammenstellung aller wesentlichen Fehler

Abschließend sollen für die wichtigsten experimentellen Daten und Ergebnisse in Tab. 7 die Unsicherheiten zusammengestellt werden, wie sie durch die vorliegende Arbeit für den jeweiligen Gültigkeitsbereich ermittelt wurden. Diese Fehler wurden teils durch Ausgleichsrechnungen erhalten, teils zu relativen Größtfehlern aufsummiert und

ließen sich bei mehrfach durchgeführten Kontrollexperimenten ausnahmslos bestätigen.

Experimentelle Größe	Fehler
Laufzeiten:	5 %
Wärmeleitfähigkeitsdetektor:	
Eichkurven:	1,5 %
Massendiskriminierung im Separator:	
Korrekturfaktorkurven:	5,5 %
Sättigungseffekte im Massenspektrometer:	
Eichkurven:	3 %
Adsorptionsphase:	
Frontalanalyse: Zahl von irreversibel adsorbierten Molekülen CO:	10 %
Evolutionsprofile:	
Signale des Massenspektrometers:	20 %
Zeitskala:	0,1 sec.
Thermische Desorptionsphase:	
Signale des Massenspektrometers:	20 % (NO)
	10 % (CO)
Temperaturskala:	2 K

Tab. 7: Fehler der wichtigsten experimentellen Daten und Ergebnisse

MESSERGEBNISSE UND INTERPRETATION

I) DURCHFÜHRUNG DER EXPERIMENTE UND DARSTELLUNG DER MESSERGEBNISSE

1) Durchführung der Experimente

Zur Einstellung eines definierten Ausgangszustandes wurden alle untersuchten Proben stets den gleichen Formierungsprozessen unterworfen: Zunächst erfolgte eine Oxidation der jeweiligen Probe im Helium/Sauerstoffstrom bei einem Sauerstoffpartialdruck von 35 kPa. Dabei wurde (ausgehend von RT) die Probe in 2 Stunden auf 950 K erhitzt, hier 1 Stunde lang getempert und danach wieder im Helium/Sauerstoffstrom abgekühlt. Im Verlauf des Abkühlungsprozesses wurde auf den reinen Helium-Trägergasstrom bei etwa 500 K umgeschaltet, ungefähr 40 Minuten vor Erreichen der Endtemperatur. Je nach Aufgabenstellung folgte entweder das gewünschte TDS-Experiment mit der

oxidierten Probe, oder aber die Probe wurde mit der gleichen thermischen Behandlung im Helium/Wasserstoffstrom noch reduziert (Wasserstoffpartialdruck: 55 kPa). Proben die nach diesem Verfahren behandelt wurden, sollen im weiteren mit dem Zusatz "/ox" bzw. "/red" gekennzeichnet werden.

Das jeweilige TDS-Experiment wurde nach dem Formierungsprozeß mit einer 15-minütigen Adsorptionsphase (i.a. bei 308 K) begonnen und hieran für die Dauer von 40 Minuten eine isotherme Desorption angeschlossen. Unabhängig vom Ausgangszustand waren die Partialdrücke des jeweiligen Adsorptivs von Probe zu Probe stets gleich, die folgende Tabelle gibt hierüber Auskunft:

	Adsorptiv		Partialdruck (kPa) NO	CO
a)	NO	(alleiniges Adsorptiv)	25,0	---
b)	CO	(alleiniges Adsorptiv)	---	25,0
c)	NO	(Nachadsorption: CO)	5,0	---
d)	CO	(Nachadsorption: NO)	---	5,0
e)	NO + CO	(Gemisch im Verhältnis 1:1)	2,5	2,5

Gegenüber den Umsatzversuchen c) bis e) wurde im Fall der alleinigen Adsorption von NO bzw. CO ein relativ hoher Partialdruck gewählt, um im Verlauf der TDS-Experimente eine weitgehende Reduktion der oxidierten Proben bzw. eine

weitgehende Reoxidation der reduzierten Proben zu erreichen.

Unmittelbar auf die isotherme Desorption folgte die thermische Desorptionsphase, in der (ausgehend von der Adsorptionstemperatur) die Probentemperatur mit einer Heizrate von 15 K/min linear erhöht wurde. Nach Erreichen der Endtemperatur von 780 K wurde wieder i.a. auf 308 K abgekühlt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sollen im folgenden die Phasen der Adsorption, isothermen Desorption, thermischen Desorption und der anschließenden Abkühlung unter dem Begriff "TDS-Zyklus" bzw. "Zyklus" zusammengefaßt werden. Ferner werden die Adsorptionsphasen gegebenenfalls mit "ADS" und die thermischen Desorptionsphasen mit "TD" gekennzeichnet.

Jeder Zyklus wurde im Fall von NO bzw. CO als alleinigem Adsorptiv fünfmal hintereinander ausgeführt und zwar sowohl für den oxidierten, wie auch für den reduzierten Ausgangszustand. Um diesem Umstand bei der Interpretation der Meßergebnisse Rechnung zu tragen, sollen im weiteren diese 5 Zyklen mit "A,B,C,D,E" durchnummeriert werden. Jeder Zyklus wird auf diese Weise eindeutig bezeichnet und innerhalb eines Zyklus können Adsorptionsphase bzw. thermische Desorptionsphase gezielt angesprochen werden. Dabei muß jedoch stets beachtet werden, daß jeder thermischen Desorption sowohl eine Adsorptionsphase als auch eine isotherme Desorptionsphase vorausging und jede

der Adsorptionsphasen B,C,D,E auf einen vorangegangenen TDS-Zyklus folgte.

2) Darstellung der Meßergebnisse.

Alle wesentlichen Meßergebnisse waren durch die Signale des Massenspektrometers (MS) festgelegt, die im folgenden der Einfachheit halber auch als MS-Signale bezeichnet werden sollen. In den Diagrammen sind diese MS-Signale stets in Ordinatenrichtung abgetragen und geben mit Einschränkungen, beispielsweise hinsichtlich apparativer Faktoren bzw. Ionisierbarkeiten, grundsätzlich den Partialdruck des jeweiligen Produktes an. Verfälschungen durch Fragmentierungserscheinungen sowie eine bei Experimenten mit NO stets zu beobachtende Abnahme der Registrierempfindlichkeit wurden korrigiert und die Signalintensitäten so umgerechnet, daß die Ergebnisse dem Ionenstrom proportional waren. Bei Experimenten ohne NO wurde auch die massenspezifische Wirkung des Koppelgliedes zwischen Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WL) und Massenspektrometer (MS) berücksichtigt. Hierdurch war es möglich, den Fehler in Ordinatenrichtung von sonst etwa 20 % auf die Hälfte abzusenken. Demgegenüber lag der Fehler in Abzissenrichtung bei etwa 0,5 Sekunden im Fall der Evolutionsprofile bzw. bei ungefähr 2 K im Fall der Desorptionsprofile und war damit stets vernachlässigbar.

Die Darstellung der Evolutions- bzw. Desorptionsprofile erfolgte i.a. so, daß für die Adsorptions- bzw. thermischen Desorptionsphasen die korrigierten Signale des Massenspektrometers (MS) jeweils für gleiche Produkte zusammengefaßt wurden. Unterschiedliche, artspezifische Einwirkungen, wie z.B. voneinander abweichende Ionisierbarkeiten verschiedener Produkte, spielten in diesem Fall beim Vergleich der korrigierten MS-Signale gleicher Produkte keine Rolle mehr. In der Darstellung der Evolutionsprofile sind diese korrigierten MS-Signale stets als Funktion der Adsorptionsdauer abgetragen; Effekte der "Laufzeit" der gasförmigen Produkte, von der Probe bis zum Nachweis im MS, sind dabei berücksichtigt. Als Beispiel sei auf die Abb. 13 a und 13 b verwiesen, in der für die Probe 10CuAl/red die Evolutionsprofile von N_2O und N_2 bei Adsorption von NO dargestellt sind. Im Fall der Desorptionsprofile ist auf der Abzisse jeweils die Probentemperatur abgetragen, und zwar beginnend bei 308 K, bis zur Endtemperatur der thermischen Desorption von 780 K. Sofern sich bei der Interpretation der Desorptionsprofile eine Unterteilung der Abzisse in Teilbereiche als nützlich erwies, wurden deren Grenzen durch Markierungen oberhalb der Abzisse eingezeichnet.

Die Ordinate zeigt stets die korrigierten MS-Signale, und zwar für Experimente mit NO in willkürlichen Einheiten M(aU) bzw. in Druckeinheiten P(Pa) für Experimente, bei denen nur CO verwendet wurde und bei denen in Druckeinheiten

umgerechnet werden konnte. Ein typisches Beispiel für Desorptionsprofile zeigt die Abb. 14, in der die thermische NO-Desorption der Probe 10CuAl/red für die ersten 5 TDS-Zyklen A-E dargestellt ist.

Im speziellen Fall der reduzierten Proben und bei NO als Adsorptiv, wurden die Desorptionsprofile aller aufgetretenen Desorptionsprodukte in einer Weise normiert, die im folgenden beschrieben und näher begründet wird: Beim Vergleich der thermischen Desorptionsprofile wurde bei beiden Proben von Zyklus zu Zyklus zunächst eine starke Zunahme der Flächen unter den Desorptionsprofilen des Wärmeleitfähigkeitsdetektors (WL) festgestellt und dies auf eine starke Zunahme der Adsorptionskapazitäten für irreversibel adsorbiertes NO zurückgeführt.- Sauerstoff blieb während der ersten 4 Zyklen stets quantitativ gebunden und wies damit auf eine fortschreitende Umwandlung ursprünglich reduzierter Adsorptionszentren in oxidierte Zentren hin. Ausgehend vom reduzierten Zustand wurden dabei diese Adsorptionszentren in zweifacher Hinsicht modifiziert: Zum einen führte die Reoxidation zu einer Verschiebung in der prozentualen Verteilung unterschiedlich stark oxidierter Zentren, zum andern wurde auch deren absolute Anzahl dadurch verändert, daß die Reoxidationsprozesse zusätzlich neue Adsorptionszentren zugänglich machten. Reoxidation bedeutete für die Adsorptionszentren also gleichzeitige Veränderung sowohl hinsichtlich ihrer Anzahl als auch hinsichtlich ihrer prozentualen Verteilung. Ziel der anfangs

erwähnten Normierung war es, die Desorptionsprofile so darzustellen, daß ein Vergleich wenigstens qualitative Rückschlüsse auf die prozentuale Verteilung der Adsorptionszentren in den einzelnen Temperaturbereichen der thermischen Desorptionsphasen ermöglichte. Um dies zu erreichen wurden alle Desorptionsprofile auf stets gleiche Mengen an irreversibel adsorbiertem NO bezogen. Bezüglich der Oxidationsprozesse die während der thermischen Desorptionsphasen abliefen, bedeutete dieses Verfahren letztlich eine Normierung auf gleiche Mengen des Oxidationsmittels NO.

Alle Produkte an der Oberfläche zeigten gegenüber der ansteigenden Temperatur ein charakteristisches Verhalten und es ließen sich Temperaturbereiche angeben, in denen diese Oberflächenspezies entweder desorbierten oder thermisch zerfielen. Auch für die noch nicht vollständig oxidierten Adsorptionszentren wurden Bereiche identifiziert in denen deren Oxidation erfolgte. Letztlich war die Zuordnung hinsichtlich der Temperatur in beiden Fällen eindeutig und es konnten Rückschlüsse aus den Veränderungen gezogen werden, welche die jeweiligen Desorptionsraten in den einzelnen Temperaturbereichen von Zyklus zu Zyklus aufzeigten. Somit wurde es möglich zumindest qualitativ anzugeben, wie sich die Oberflächenspezies bzw. unterschiedlich stark oxidierten Adsorptionszentren im Hinblick auf ihre prozentuale Verteilung von thermischer Desorption zu thermischer Desorption entwickelten.

Zur Bestimmung der irreversibel adsorbierten Menge NO aus Daten der Adsorptionsphasen konnte das Verfahren der Frontalanalyse (Lit. 107) nicht herangezogen werden, da einerseits die Durchbruchsfront des Wärmeleitfähigkeitsdetektors (WL) von Evolutionsprodukten stark verfälscht, andererseits eine quantitative Bestimmung aus den Signalen des Massenspektrometers (MS) wegen apparativer Einflüsse nicht mit hinreichender Genauigkeit möglich war. Aus diesem Grund wurden die irreversibel adsorbierten Mengen NO aus den Desorptionsprofilen selbst bestimmt, wobei jedoch zwei Voraussetzungen zu machen waren: Zum einen wurde eine quantitative Desorption des Stickstoffs in Form der Desorptionsprodukte NO, N_2O (und auch N_2) angenommen, zum anderen die Bedingung, daß pro desorbierendem N_2O-Molekül letztlich 2 NO-Moleküle abgebaut wurden. Beide Voraussetzungen waren, wie bei der Interpretation der Desorptionsprofile gezeigt wird, erfüllt. (Der Abbau von NO bzw. N_2O während der thermischen Desorption durch die Bildung von N_2 wurde vernachlässigt, da hinsichtlich der Desorptionsraten gegenüber NO ein Unterschied von wenigstens zwei Größenordnungen bestand).- Das Normierungsverfahren der Desorptionsprofile lief nunmehr so ab, daß für jeden Zyklus zunächst die Flächen unter den Desorptionsprofilen von NO und N_2O bestimmt wurden. Unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Ionisierbarkeiten (vgl. Tab. 1) wurden aus den Flächenwerten von N_2O dann die äquivalenten Mengen NO ermittelt die zur Bildung des N_2O verbraucht worden waren und die Flä-

chenwerte der Desorptionsprofile von NO um diese Beträge vergrößert. Da die Desorption von NO und N_2O quantitativ erfolgte, entsprachen die auf diese Weise erhaltenen Summenwerte den jeweils irreversibel adsorbierten Mengen NO. Die 10 Summenwerte für die beiden kupferhaltigen Proben wurden auf den größten unter ihnen bezogen und damit Normierungsfaktoren bestimmt, mit denen die Desorptionsprofile in Ordinatenrichtung gegebenenfalls gestreckt wurden. Der Fehler der hierbei gemacht wurde, lag in erster Linie in der Bestimmung derjenigen Mengen NO die zur N_2O-Bildung verbraucht worden waren. Da die Desorptionsraten von N_2O aber wenigstens fünfmal kleiner waren als diejenigen von NO, kann auch bei den reduzierten Proben im Fall der NO-Zyklen von einem etwa 20 prozentigen Fehler ausgegangen werden.

Bei der Darstellung der Desorptionsprofile entsprachen die Ordinatenwerte infolge des beschriebenen Normierungsverfahrens nicht mehr direkt den korrigierten Signalen des Massenspektrometers. Aus diesem Grund wurden in den jeweiligen Diagrammen die Ordinatenwerte mit "M'" und nicht mehr mit "M" bezeichnet.

II.) TDS-EXPERIMENTE MIT NO ALS ADSORPTIV

A) ADSORPTION VON NO UND THERMISCHE DESORPTION AN DEN OXIDIERTEN PROBEN

Im folgenden sollen zunächst die Meßergebnisse der Aluminate und daran anschließend diejenigen des Trägermaterials abgehandelt werden. Diese Reihenfolge wurde gewählt, da die entscheidenden Merkmale der Meßergebnisse bei Aluminaten und Trägermaterial grundsätzlich vergleichbar waren, im Fall der Aluminate jedoch wesentlich deutlicher hervortraten.

1) Aluminate (10CuAl/ox, 3Ni10CuAl/ox)

a) Adsorptionsphasen mit NO an 10CuAl/ox und 3Ni10CuAl/ox: Abb. 10

Nach dem Formierungsprozeß in Sauerstoff zeigten beide Proben während der Adsorption von NO ein innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmendes Verhalten. Ebenso führten 5 zeitlich zusammenhängende TDS-Zyklen stets zum gleichen Ergebnis und zwar sowohl hinsichtlich Adsorption

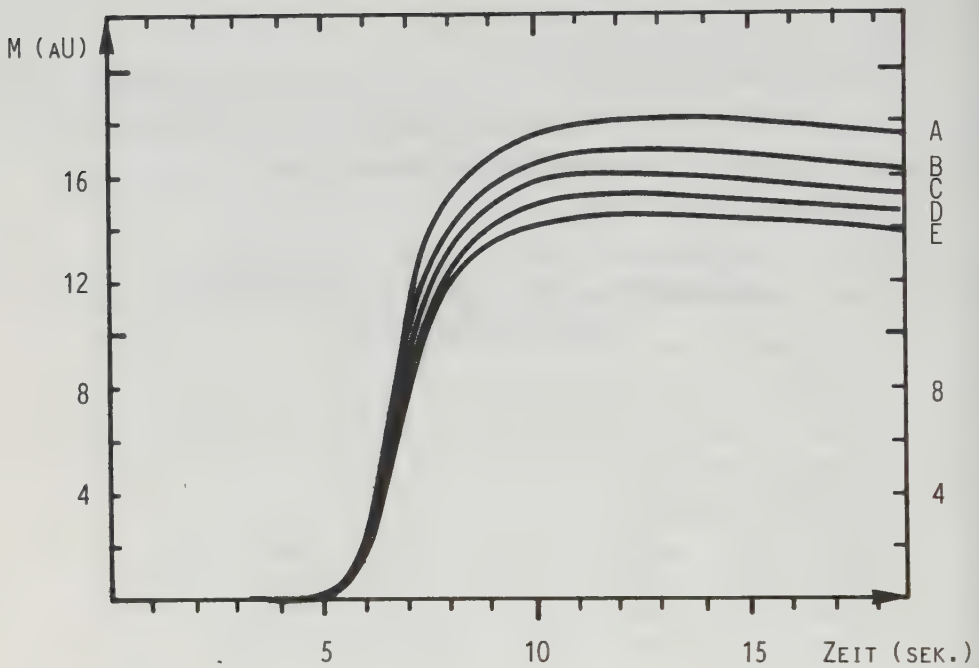


ABB. 10: 10CUAL, 3NI10CUAL: OX, RED:
NO-SIGNALKURVEN WÄHREND DER ADSORPTIONSPHASEN A-E

als auch hinsichtlich thermischer Desorption. Aus diesem Grund sollen im folgenden die Ergebnisse von 10CuAl/ox stellvertretend für 3Ni10CuAl/ox interpretiert werden und die Interpretation kann auf den 1. Zyklus beschränkt bleiben.

In Abb. 10 sind für die Adsorptionsphasen der 5 TDS-Zyklen A-E die (unkorrigierten) Signalkurven von NO während des besonders charakteristischen Zeitraums der ersten 18 Sekunden dargestellt. In allen Fällen war in diesem Bereich ein flaches Maximum zu beobachten, obwohl die jeweiligen

zugehörigen Signalkurven des Wärmeleitfähigkeitsdetektors stets das gleiche, ab 11 Sekunden konstante Profil zeigten. Wie bereits früher erörtert wurde, ist der Grund hierfür letztlich in der abnehmenden Empfindlichkeit des MS-Multipliers zu suchen. Abb.10 zeigt, daß diese Abnahme in nichtlinearer Weise erfolgte und daher von Zyklus zu Zyklus immer weniger in Erscheinung trat.

Während der Adsorptionsphasen mit NO wurde stets auch eine Evolution von N_2O registriert. Das zugehörige Evolutionsprofil ist aus Vergleichsgründen zusammen mit den Profilen der reduzierten Proben in den Abb. 13 a (10CuAl) und 19 a (3Ni10CuAl) dargestellt und dort mit "ox" bezeichnet. Es begann gleichzeitig mit dem Durchbruch der NO-Front, zeigte etwa 3,5 Sekunden später ein flaches Maximum und strebte danach asymptotisch gegen Null.- Eine Evolution anderer Produkte wurde im Fall der oxidierten Proben nicht festgestellt, insbesondere war außer dem im Massenspektrometer (MS) stets vorhandenen Luft-Untergrund kein Stickstoff oder Sauerstoff nachzuweisen.

Anhand der geschilderten Beobachtungen lassen sich einige Aussagen hinsichtlich der Ereignisse machen, die sich während der Adsorptionsphasen mit NO an der Oberfläche der Aluminate abspielten. Da eine Evolution von N_2O am reinen Trägermaterial nicht beobachtet wurde, ist anzunehmen, daß die Bildung von N_2O an leicht zugänglichen Kupferzentren in der Oberfläche erfolgte und daß diese dabei oxidiert wurden. Ungeachtet des vorangegangenen Formierungsprozesses

dürfte es sich hierbei um einwertige Kupferzentren gehandelt haben, die nach Abschaltung des oxidierenden Sauerstoffstromes aus Cu^{2+}-Zentren hervorgegangen waren. Für eine solche Vorstellung spricht zum einen die Unwahrscheinlichkeit einer Oxidation von Cu^{2+} zu Cu^{3+} und zum anderen die Tatsache, daß die Entstehung von Cu^{+} aus Cu^{2+} oberhalb 600 K im Vakuum bzw. im Heliumstrom auch anderweitig beobachtet worden war (Lit. 155). Es wird daher gefolgert, daß die N_2O-Evolution während der Adsorptionsphasen mit NO auf die Oxidation von einwertigen Kupferzentren in der Probenoberfläche zurückzuführen war. Diese Zentren waren bei der vorangegangenen thermischen Behandlung offenbar in nur begrenzter Anzahl gebildet worden, was durch die vergleichsweise geringe Intensität der N_2O-Evolution nahegelegt wird.- Da sich in keiner der Adsorptionsphasen eine Evolution von Sauerstoff feststellen ließ, wurde dieser offenbar an die Oberfläche gebunden und dort akkumuliert. Wie die Maxima und der asymptotische Abfall der N_2O-Evolutionsprofile zeigen, kam es dabei im Verlauf sämtlicher Adsorptionsphasen letztlich zu einem vollständigen Abbau der die N_2O-Evolution verursachenden Cu^{+}-Zentren.

Der Entstehungsmechanismus der N_2O-Evolution ist mit den Mitteln der thermischen Desorptionsspektroskopie alleine nicht zu klären und bleibt gezwungenermaßen spekulativ. Möglicherweise verlief die N_2O-Bildung über eine dimere Zwischenform von NO gemäß der Vorstellung:

$$NO^{gas} + NO^{gas} \;==\; (NO)_2^{ads} \qquad (a)$$

$$(NO)_2^{ads} \;==\; N_2O^{gas} + O_{ads} \qquad (b)$$

$$2\ NO^{gas} \;==\; N_2O^{gas} + O_{ads} \qquad (Gl.1)$$

Solche dimeren Formen von NO waren in der Literatur schon mehrfach beobachtet worden, beispielsweise bei der Adsorption von NO an geträgerten, reduzierten Katalysatoren, die Nickel (Lit. 118,119), Chrom (Lit. 120-122) oder Molybdän (Lit. 123,124) enthielten. Bezeichnenderweise erfolgte die Evolution von N_2O im Fall der Aluminate einzig und alleine während der Adsorptionsphasen, also unter Umständen, bei denen der Partialdruck von NO in der Gasphase hinreichend hoch war (25 kPa, gegenüber maximal 550 Pa bei der thermischen Desorption). Für die dimeren Formen von NO bedeutet dies, daß diese offenbar nicht besonders stabil waren: Zum einen trat N_2O als Abbauprodukt schon zu Beginn einer jeden Adsorptionsphase in relativ hoher Konzentration auf, zum anderen erlosch diese Evolution sofort mit dem Ende der Adsorption und wurde auch bei der nachfolgenden thermischen Desorption nicht mehr beobachtet.

Zusammen mit NO diente der bei der N_2O-Evolution gemäß Gl. 1 gebildete Sauerstoff bereits während der Adsorptionsphasen zum Aufbau von Nitrokomplexen ($(Cu(NO_2))^{2+}$) und vermutlich auch von Nitratokomplexen ($(Cu(NO_3))^{2+}$), wie durch IR-spektroskopische Untersuchungen mehrfach bestätigt wurde (Lit. 125-127):

$$O_{ads} + NO^{gas} == (NO_2)_{ads} \quad (Gl.2)$$

$$O_{ads} + (NO_2)_{ads} == (NO_3)_{ads} \quad (Gl.3)$$

Eine weitere Beobachtung bei der Adsorption von NO an den Aluminaten war ferner die völlige Abwesenheit einer N_2-Evolution. Da eine Dissoziation von NO in atomaren Stickstoff und in atomaren Sauerstoff weder an Cu^{2+} (Lit. 6,131,133) noch an Cu^{+} (Lit. 133,134) erfolgt, deutet die fehlende N_2-Evolution darauf hin, daß die N_2O-Evolution vermutlich nicht durch eine Reaktion von atomar adsorbiertem Stickstoff und NO verursacht wurde. Für die oxidierten Proben wird eine NO-Dissoziation in atomaren Stickstoff und in atomaren Sauerstoff daher als nicht wahrscheinlich angesehen. Da bei der Umsetzung von atomarem Stickstoff und NO in der Gasphase kein N_2O sondern ausschließlich N_2 gebildet wird (Lit. 128), hätte im Fall der Aluminate eine Dissoziation von NO vermutlich zu einer nachweisbaren Evolution von N_2 geführt.

b) Thermische Desorption von NO und von Folgeprodukten an 10CuAl/ox und 3Ni10CuAl/ox: Abb. 11

Abb. 11 zeigt für die in Sauerstoff formierten Proben 10CuAl/ox das Ergebnis der thermischen Desorption nach Adsorption und isothermer Desorption von NO. Alle Desorptionsprodukte sind neben ihrem Desorptionsbereich und der Lage der 3 charakteristischen Desorptionsmaxima in der folgenden Tabelle zusammengefaßt:

Desorptions-Produkt	Desorptions-Bereich (K)	Desorptions-Maxima (K) Max.1	Max.2	Max.3
NO	300-780	391	493	683
N_2	300-780	391	492	685
O_2	580-780	---	---	685

In Abb. 11 dominiert die Desorption von NO, und zwar über den gesamten Temperaturbereich hinweg. Dies bedeutet, daß NO auch bei den höchsten Desorptionstemperaturen zum größten Teil undissoziiert desorbierte. Diese Desorption erfolgte in 3 Stufen und weist damit auf 3 unterschiedliche Oberflächenspezies hin, deren thermischer Abbau letztlich zur Desorption von NO führte.

Im folgenden wird anhand des Desorptionsprofils von NO eine Zuordnung der Desorptionsmaxima von NO und O_2 hinsichtlich dieser Oberflächenspezies getroffen. Zuvor müssen jedoch einige infrarotspektroskopische Ergebnisse zusam-

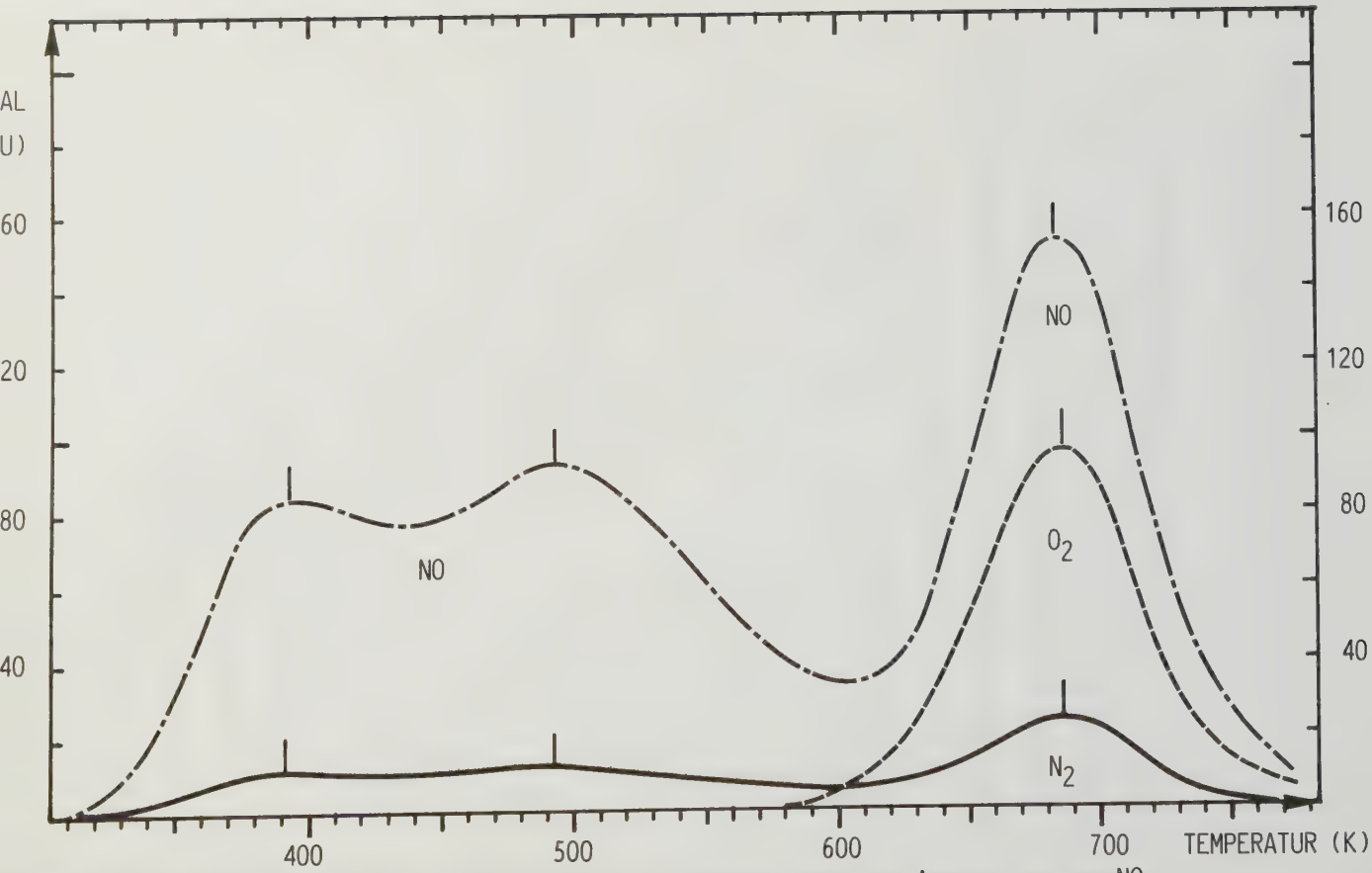


Abb. 11: 10CuAl/ox, 3Ni10CuAl/ox: Thermische Desorption nach der Adsorption von NO

mengefaßt werden, auf die dabei Bezug genommen wird: Demnach waren zu Beginn der thermischen Desorption sowohl koordinativ gebundenes NO ($NO-Cu^{2+}$), als auch Nitro- $(Cu(NO_2))^{2+}$ und Nitratokomplexe $(Cu(NO_3))^{2+}$ an der Oberfläche anzutreffen (Lit. 16,125-127). Letztere waren IR-spektroskopisch nicht voneinander zu unterscheiden und wurden daher allgemein als "Anionen" bezeichnet. Eine Erhöhung der Probentemperatur auf 448 K zeigte den Abbau von koordinativ gebundenem NO, während die Anionen bei dieser Temperatur noch stabil waren. Bei 578 K wurde jedoch auch ihre Zersetzung beobachtet (Lit. 16).

Für die Interpretation der Maxima im NO-Desorptionsprofil bedeutet dies, daß das erste Maximum bei 391 K von der Spezies $NO-Cu^{2+}$ verursacht sein mußte. Das zweite Desorptionsmaximum bei 493 K ist demnach auf eine Anionenspezies zurückzuführen, also auf die NO-Desorption aus dem Zerfall von Nitro- oder Nitratokomplexen. Da letztere thermisch stabiler waren und zudem unter Desorption von NO aus Nitrokomplexen entstehen konnten (Lit. 126,127,129), wurde das Desorptionsmaximum bei 493 K offenbar durch den Abbau von Nitrokomplexen verursacht; der dabei entstandene Sauerstoff desorbierte nicht und diente statt dessen zum Aufbau von Nitratokomplexen, wobei möglicherweise dem nachfolgend genannten Dimerisierungsprozeß eine gewisse Rolle zukam (Lit. 126,127):

$$2\ (NO_2)_{ads} \;==\; (NONO_3)_{ads} \qquad (a)$$

$$(NONO_3)_{ads} \;==\; NO_{ads} + (NO_3)_{ads} \qquad (b)$$

$$NO_{ads} \;==\; NO^{gas} \qquad (c)$$

$$2\ (NO_2)_{ads} \;==\; NO^{gas} + (NO_3)_{ads} \qquad (Gl.4)$$

Das relativ scharf ausgeprägte Minimum in der NO-Desorption bei 605 K weist darauf hin, daß bis zu dieser Temperatur der Abbau der Nitrokomplexe zum größten Teil abgeschlossen war und etwa ab hier der Zerfall der Nitratokomplexe einsetzte (was sich im übrigen auch in der beginnenden Desorption von O_2 äußerte). Oberhalb 605 K bestand zwischen der Desorption von NO und O_2 ein bemerkenswert synchroner Zusammenhang, und zwar dahingehend, daß innerhalb der Fehlergrenzen beide Profile übereinstimmten, sofern man die unterschiedlichen Ionisierbarkeiten (vgl. Tab 1) berücksichtigt. Dies bedeutet, daß NO und O_2 sowohl im gleichen Verhältnis als auch im selben geschwindigkeitsbestimmenden Schritt gebildet wurden. Es ist daher naheliegend, für den thermischen Zerfall der Nitratokomplexe an der Oberfläche das folgende Zerfallsschema anzunehmen:

$$(NO_3)_{ads} \;==\; NO^{gas} + (\ O_2\ )^{gas} \qquad (Gl.5)$$

Setzt man die Entstehung von NO gemäß den Gl.4 und 5 voraus, so sollte NO zwischen 420 K und 605 K im gleichen Verhältnis desorbiert worden sein als oberhalb 605 K: Für

jedes, unterhalb 605 K desorbierte NO-Molekül, wurde genau ein Nitratokomplex aufgebaut, dessen Zerfall seinerseits wieder zur Desorption von einem NO-Molekül bei Temperatuen über 605 K führte. Im Bereich oberhalb 605 K ist das Desorptionsprofil von NO jedoch intensiver als zwischen 420 K und 605 K. Es hat daher den Anschein, daß Nitratokomplexe nicht nur im Verlauf der thermischen Desorption gebildet wurden sondern, bereits seit Ende der Adsorptionsphase an der Oberfläche vorhanden waren. Wahrscheinlich erfolgte ihr Aufbau gemäß Gl.3 sowohl bei Adsorption als auch bei der thermischer Desorption über die Oxidation von Nitrokomplexen durch adsorbierten Sauerstoff.

Im Gegensatz zu den Verhältnissen bei der Adsorption konnte während der gesamten thermischen Desorptionsphase keinerlei N_2O in der Gasphase nachgewiesen werden. Demnach wurde N_2O als solches während dieser thermischen Desorptionsphasen auch nicht gebildet, da eine irreversible Adsorption gemäß TDS-Experimenten mit N_2O an den oxidierten Proben nicht stattfand. Die Abwesenheit einer N_2O-Bildung während der thermischen Desorption kann demnach als Hinweis dafür gewertet werden, daß im Fall der Aluminate die Bildung von N_2O einen relativ hohen Partialdruck von NO voraussetzte, wie er beispielsweise während der Adsorption herrschte (25 kPa).

Zusätzlich zur Desorption von NO wurde über den gesamten Temperaturbereich hinweg auch eine schwache Desorption von N_2 registriert, was auf eine geringfügige

thermische Dissoziation von NO hinweist. Diese war offenbar mit der Desorption von NO korreliert, wie der bemerkenswert synchrone Verlauf der NO- und N_2-Desorptionsprofile zeigt. Die Rekombination zweier Stickstoffatome zum Molekül und dessen Desorption scheinen gegenüber der Desorption von NO allerdings rasch erfolgt zu sein, andernfalls wäre Stickstoff an der Oberfläche akkumuliert und der synchrone Verlauf zwischen N_2- und NO-Desorptionsprofil damit nicht mehr gewährleistet gewesen. Ein entsprechender synchroner Verlauf zwischen dem N_2- und NO-Desorptionsprofil wurde im übrigen auch im Fall des Trägermaterials beobachtet (Abb. 12); überdies standen die Desorptionsraten von N_2 und NO innerhalb der Fehlergrenzen etwa im gleichen Verhältnis wie auch bei 10CuAl/ox. Dies kann unter Umständen als Hinweis darauf verstanden werden, daß für die thermische Dissoziation von NO weniger der Gehalt an Kupfer die entscheidende Rolle spielte, als vielmehr das Trägermaterial selbst.

Wie bereits erwähnt, führten die TDS-Experimente mit NO an beiden Aluminaten stets zum gleichen Ergebnis und waren wenigstens 5 mal hintereinander reproduzierbar. Dies hat zwei wichtige Konsequenzen: Zum einen bedeutet das identische Verhalten beider Proben, daß Nickel in 3Ni10CuAl/ox an der Oberfläche offenbar nicht direkt zugänglich war und sich demnach in Volumenbereichen befand. Darüber hinaus blieben die Auswirkungen des Nickelzuschlages auf die Verhältnisse an der Oberfläche hinreichend ge-

ring um innerhalb der Fehlergrenzen (ca.20 %) feststellbar gewesen zu sein. Zum anderen zeigen die stets gleichen Ergebnisse jedoch auch, daß von Zyklus zu Zyklus weder NO noch Folgeprodukte akkumuliert wurden. Letzteres konnte aber nur dann der Fall sein, wenn bis zum Ende einer jeden thermischen Desorption sowohl alles irreversibel adsorbierte NO als auch sämtliche Folgeprodukte quantitativ abgebaut wurden. Insbesondere bedeutet dies sowohl den quantitativen Zerfall aller Oberflächenkomplexe, als auch die quantitative Desorption von möglicherweise vorhandenem atomaren Stickstoff aus der thermischen NO-Dissoziation. Eine Bestätigung dieser Folgerungen wird darin gesehen, daß ein mehrmaliges (nichtlineares) Aufheizen beider Proben über die Endtemperatur der (linearen) thermischen Desorption hinaus, auf 950 K, zu keinerlei Desorptionsprodukten mehr führte.

2) Trägermaterial

a) Adsorptionsphasen mit NO am Trägermaterial.

Nach dem Formierungsprozeß in Sauerstoff zeigte das Trägermaterial eine gegenüber den Aluminaten vernachlässigbare Adsorption von NO, was seine Bestätigung in den stark eingeschränkten Desorptionsraten der nachfolgenden thermischen Desorption fand. Da eine Adsorption von NO am unbehandelten Träger nicht stattfand (Lit. 16), wurden

durch den Formierungsprozeß offenbar Adsorptionszentren in vergleichsweise geringer Anzahl neu geschaffen, vermutlich durch die Entfernung von Hydroxylgruppen von der Oberfläche. Ein wesentlicher Unterschied gegenüber den Aluminaten lag ferner darin, daß während der gesamten Adsorptionsphase keinerlei Evolutionsprodukte nachweisbar waren.

b) Thermische Desorption von NO und von Folgeprodukten am Trägermaterial: Abb. 12

Abb. 12 zeigt für das formierte Trägermaterial das Ergebnis der thermischen Desorption nach Adsorption und isothermer Desorption von NO. Wie im Fall der Aluminate kam es auch hier zur Desorption von NO, N_2 und O_2, allerdings in wesentlich geringerem Ausmaß. Die charakteristischen Merkmale der Desorption sind in der nachstehenden Tabelle angegeben:

Desorptions-Produkt	Desorptions-Bereich (K)	Desorptionsmaxima (K)		
		Max1	Max2	Max3
NO	300 bis über 780	380	600	über 780
N_2	" " "	370	620	"
O_2	ca. 680 bis über 780	--	--	"

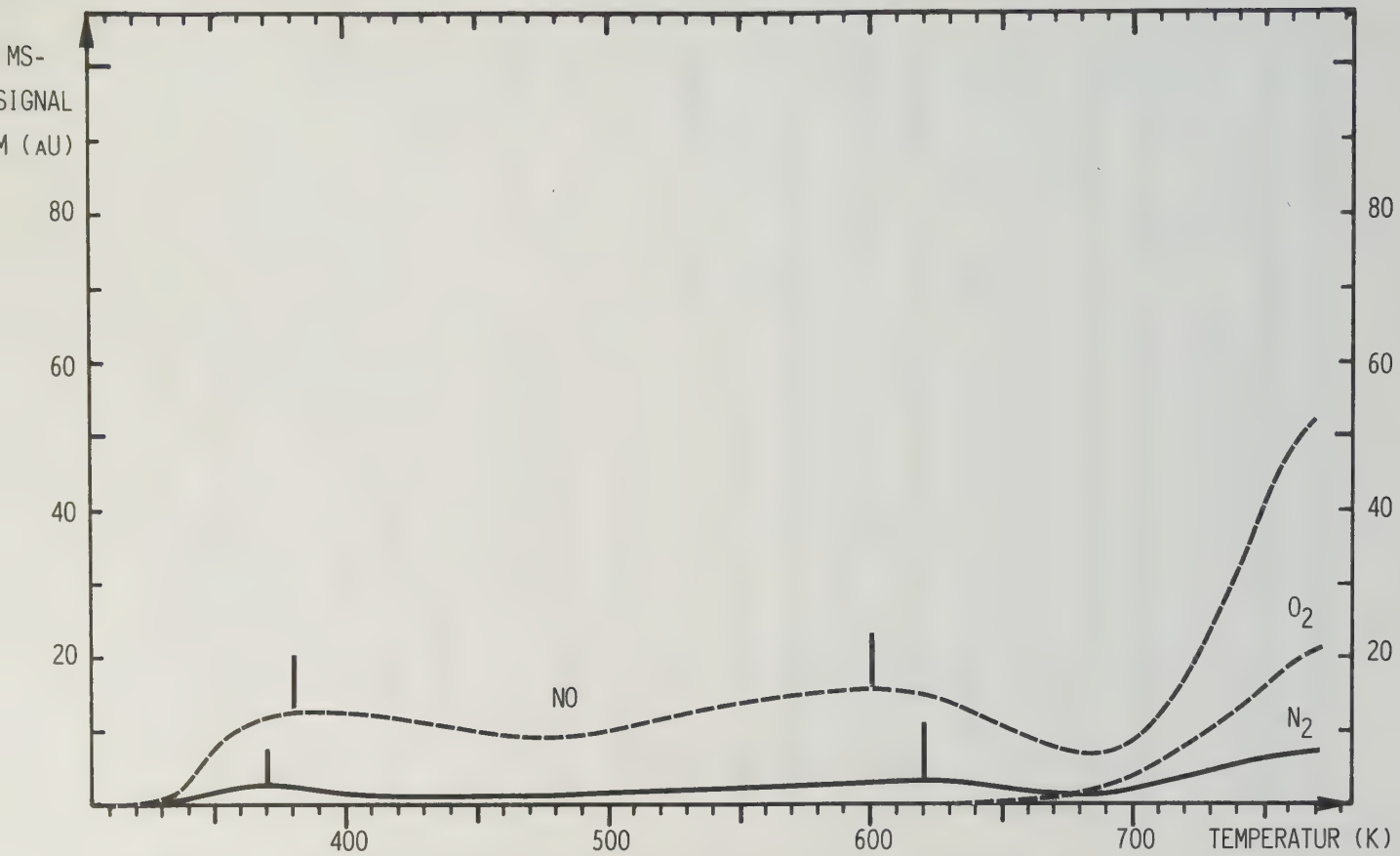


Abb. 12: Trägermaterial: Thermische Desorption nach der Adsorption von NO

Ein Vergleich der (integralen) Signalprofile des Wärmeleitfähigkeitsdetektors zeigte zunächst, daß beim Trägermaterial die Adsorptionskapazität von NO gegenüber den Aluminaten wenigstens um den Faktor 6 geringer war; (etwa der gleiche Unterschied ergab sich im übrigen auch aus mehrfach durchgeführten Frontalanalysen). Bei der Diskussion der Desorptionsprofile von 10CuAl/ox und 3Ni10CuAl/ox konnte daher die Desorption von NO, N_2 und O_2 von seiten des Trägermaterials vernachlässigt werden. Diese Vereinfachung ist auch für Temperaturen oberhalb 700 K zulässig, da im Fall der Aluminate bis 780 K alle irreversibel adsorbierten Spezies quantitativ desorbiert wurden, das Desorptionsverhalten also durch das Trägermaterial nicht mehr wesentlich bestimmt sein konnte.

Eine zweite Aussage über das Verhalten des Trägermaterials bei thermischer Desorption nach der NO-Adsorption ist mehr qualitativer Natur und bezieht sich auf den Verlauf der Desorptionsprofile. Wie bei den Aluminaten desorbierte NO auch beim Trägermaterial in 3 Stufen und auch hier begann die Desorption von O_2 erst mit der 3. Stufe. Für die Interpretation der Desorptionsprofile des Trägermaterials lassen sich daher die gleichen prinzipiellen Überlegungen heranziehen, die schon im Fall der Aluminate angestellt worden waren: Demnach führte auch beim Trägermaterial die Adsorption von NO an der Oberfläche zur Ausbildung von koordinativ gebundenem NO, sowie zu Nitro- und Nitratokomplexen. Während das koordinativ gebundene NO

aber bereits bei relativ niederen Temperaturen desorbierte (Lit. 126,127), scheinen die Anionenkomplexe thermisch wesentlich stabiler gewesen zu sein, insbesondere war die thermische Zersetzung der Nitratokomplexe an der Oberfläche nach Abb. 12 bis zur maximalen Desorptionstemperatur nicht abgeschlossen.- Wie bei den Aluminaten verlief das Desorptionsprofil von N_2 synchron zum NO-Desorptionsprofil und beide Profile standen etwa im gleichen Verhältnis zueinander.

Abschließend soll an dieser Stelle noch darauf hingewiesen werden, daß der Formierungsprozeß mit Wasserstoff keinen wesentlichen Einfluß auf die Desorptionsprofile in Abb. 12 hatte. Gegenüber dem mit Sauerstoff vorbehandelten Trägermaterial wurde eine allenfalls unbedeutend erhöhte Desorption von koordinativ gebundenem NO festgestellt.

B) ADSORPTION VON NO UND THERMISCHE DESORPTION AN DEN REDUZIERTEN PROBEN

Adsorptionsexperimente mit NO und nachfolgende thermische Desorption wurden für die reduzierten Proben in der gleichen Weise wie für die oxidierten Proben durchgeführt. Dementsprechend waren während der Adsorptionsphasen stets vergleichbare NO-Signalkurven zu beobachten, wie sie schon im Fall der NO-Adsorption an 10CuAl/ox diskutiert worden waren (Abb. 10). Dies bedeutet, daß Evolutionsprodukte wie N_2O (und N_2) nur einen relativ geringen Einfluß auf die Durchbruchsfront von NO hatten, was in der vergleichsweise hohen Konzentration von NO während der Adorptionsphasen begründet gewesen sein dürfte.

1) Reduziertes Kupferaluminat: 10CuAl/red

a) Adsorptionsphasen mit NO an 10CuAl/red: Abb. 13

Im Verlauf sämtlicher 5 Adsorptionsphasen A-E kam es zur Bildung von N_2O, gemeinsam mit dem "Grenzfall" 10CuAl/ox sind die Evolutionsprofile in Abb.13 a zusammengestellt. Während der 1. Adsorptionsphase wurde auch eine Evolution von N_2 beobachtet, Abb. 13b zeigt das zugehörige

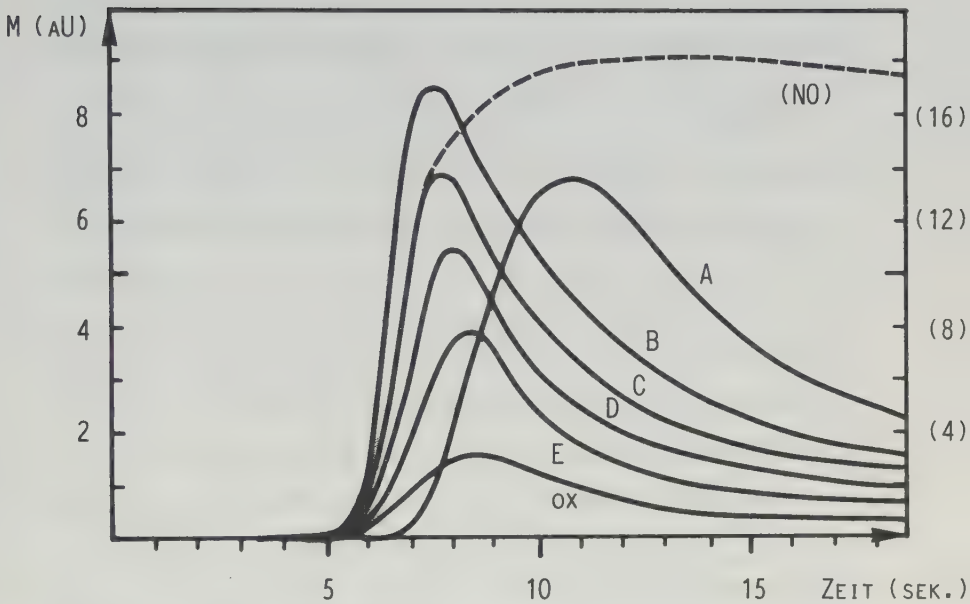


ABB. 13 A: N_2O-EVOLUTIONSPROFILE FÜR 10CUAL/RED: A-E UND 10CUAL/OX: OX

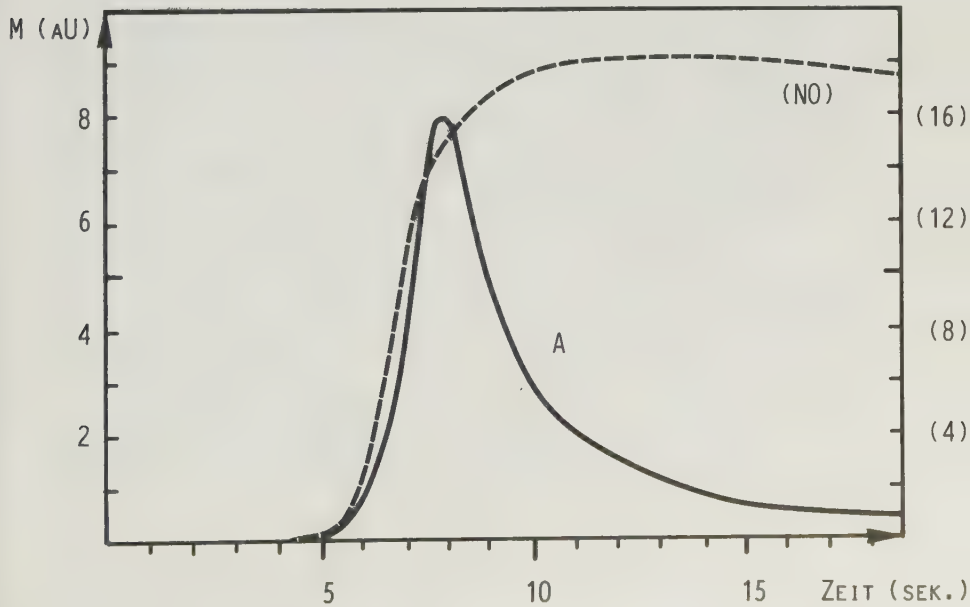


ABB. 13 B: N_2-EVOLUTIONSPROFIL FÜR 10CUAL/RED, ADSORPTIONSPHASE A

Profil. Der Vollständigkeit halber ist in beiden Abbildungen auch die (unkorrigierte) Signalkurve von NO für den Zyklus A gestrichelt eingezeichnet.

Neben der Evolution von N_2O und N_2 war eine Evolution anderer Produkte in keinem Fall festzustellen, insbesondere konnte neben dem Luftuntergrund im Massenspektrometer (MS) kein Sauerstoff in der Gasphase nachgewiesen werden. Dies bedeutet, daß zur Reoxidation der Probe von seiten des NO zwar Sauerstoff zur Verfügung gestellt wurde, daß dieser andererseits aber bereits während der Adsorptionsphasen quantitativ an die Oberfläche gebunden wurde. Da jedes Evolutionsprofil sowohl ein ausgeprägtes Maximum als auch einen charakteristischen Abfall in Richtung ansteigender Adsorptionsdauer zeigte, wurden dabei offensichtlich gerade diejenigen Zentren zunehmend abgebaut, an denen N_2O bzw. N_2 entstand.

Im folgenden sollen die Evolutionsprofile von N_2O und N_2 diskutiert werden, unter besonderer Berücksichtigung der Merkmale der 1. Adsorptionsphase. Dabei wird versucht eine Vorstellung über diejenigen Vorgänge zu entwickeln, die im Endeffekt zur Reoxidation der Probe führten.

Zu Beginn der 1. Adsorptionsphase befand sich Kupfer quantitativ reduziert an der Oberfläche (Lit. 130), und zwar in Form von geträgerten metallischen Kristalliten. Diese Kristallite zeigten hinsichtlich ihrer Größenverteilung eine starke Streuung (XRD), zudem besaßen sie viele Fehlstellen im Kristallgitter (XPS) (Lit. 17). Sobald NO

angeboten wurde, kam es zur Bildung von N_2O, was während der 1. Adsorptionsphase auf zweierlei Art geschehen konnte: Solange elementares Kupfer (im weiteren auch als Cu^0 bezeichnet) für NO direkt zugänglich war, wurde NO dissoziativ adsorbiert, Cu^0 dabei oxidiert und mit Hilfe von adsorbiertem Stickstoff N_2O ausgebildet (Lit. 131):

$$NO + Cu^0 == N_{ads} + CuO \qquad (a)$$

$$NO + N_{ads} == N_2O \qquad (b)$$

$$2\,NO + Cu^0 == N_2O + CuO \qquad (Gl.6)$$

Der adsorbierte Stickstoff diente während der ersten Adsorptionsphase auch zum Aufbau von Komplexen der Form CuN (Lit. 131), deren Zerfall sich gegen Ende der nachfolgenden thermischen Desorptionsphase anhand einer charakteristischen Desorption von N_2 deutlich beobachten ließ. Bei der Entstehung von N_2O scheinen diese Komplexe jedoch keine allzu große Rolle gespielt zu haben, da ihre Existenz auf den ersten Zyklus beschränkt blieb, eine Evolution von N_2O aber in jeder Adsorptionsphase registriert wurde.

Während der Reoxidation der Oberfläche durch NO wurde sehr wahrscheinlich auch einwertiges Kupfer in der Form $Cu^+{}_2O^{2-}$ gebildet (Lit. 131); einwertiges Kupfer wird von NO jedoch zu Cu^{2+} oxidiert (Lit. 133,134), womit die zweite Möglichkeit in der Bildung von N_2O aufgezeigt ist:

$$Cu^{+}_{2}O^{2-} + 2\ NO \quad == \quad N_2O^{gas} + 2\ Cu^{2+}O^{2-} \qquad (Gl.7)$$

Gemäß den Gl. 6 und 7 führte die partielle Reoxidation der Kupferkristallite mit NO im Verlauf der 1. Adsorptionsphase an den Kristallitoberflächen zu Cu^{2+}, weshalb bereits während der 1. Adsorptionsphase mit der Ausbildung von Nitro-, möglicherweise auch von Nitratokomplexen gerechnet werden mußte. Entsprechend der nur sehr langsam abklingenden N_2O-Evolution A (Abb. 13 a) dürften neben Cu^{2+}-Zentren jedoch Cu^{+}-Zentren vorherrschend gewesen sein.

Wie die Abb. 13 a zeigt, begannen die N_2O-Evolutionsprofile B-E gemeinsam mit denjenigen des "Grenzfalls" 10CuAl/ox und wichen von diesem von Zyklus zu Zyklus immer weniger ab. Auch innerhalb einer jeden einzelnen Adsorptionsphase wurde der Unterschied zum Profil von 10CuAl/ox immer geringer, bis er gegen Ende einer jeden Adsorptionsphase (also nach 15 Minuten) schließlich vernachlässigbar klein war. Der Grund für diese Annäherung an die Verhältnisse des Aluminats ist letztlich darin zu sehen, daß mit jedem Zyklus die Probe zunehmend reoxidiert und damit die Zahl der niedrig oxidierten Kupferzentren immer mehr verringert wurde. Dieser Reoxidationsprozeß wurde während einer jeden thermischen Desorptionsphase sehr wahrscheinlich noch dadurch beschleunigt, daß es oberhalb 570 K zu einem Einbau von Cu^{2+}-Zentren in oberflächennahe Volumenbereiche des Trägermaterials kam (Lit. 17,86,87).

Charakteristische Besonderheiten zeichnen das N_2O-Evolutionsprofil A in Abb. 13 a aus, das als einziges aller Evolutionsprofile nicht gleichzeitig mit dem Durchbruch der NO-Front, sondern verspätet einsetzte. Zusammen mit dem N_2-Evolutionsprofil der Abb. 13 b soll es im folgenden besprochen werden:

Zunächst ist festzustellen, daß eine Evolution von N_2 gemäß Abb. 13 b einzig und allein während der 1. Adsorptionsphase beobachtet wurde, also genau dann, wenn metallisches Kupfer für NO direkt zugänglich war. Wie den Evolutionsprofilen A der Abb. 13 a und 13 b ferner zu entnehmen ist, wurde N_2 bereits in der Anlaufphase der 1. Adsorption in vergleichsweise hoher Konzentration gebildet, während die Evolution von N_2O sowohl verspätet einsetzte (etwa 2 Sekunden) als auch bedeutend später ihren maximalen Wert erreichte. Die Evolution von N_2 erwies sich laut Abb. 13 b zunächst als sehr intensiv, gegenüber der N_2O-Evolution war sie in zeitlicher Hinsicht jedoch wesentlich enger begrenzt und bereits nach etwa 30 Sekunden vernachlässigbar klein. Diese Befunde lassen sich verstehen, wenn man die Prozesse betrachtet, die abliefen sobald NO auf die Oberfläche der metallischen Kristallite einwirkte. Da metallisches Kupfer Elektronen leichter zur Verfügung stellt als oxidiertes Kupfer, erfolgte eine unmittelbare Dissoziation von NO und damit die Bildung von Stickstoff und Sauerstoff in atomarer Form vornehmlich am Kupfermetall (Lit. 133,134). Untermauert wird diese Vorstellung dadurch,

daß eine Evolution von N_2 im Fall der Aluminate nicht beobachtet werden konnte. Die Evolution von N_2 während der 1. Adsorptionsphase ist daher sehr wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß adsorbierte Stickstoffatome an der Oberfläche von noch weitgehend reduzierten Kupferkristalliten vergleichsweise rasch zu molekularem Stickstoff rekombinierten (Lit. 135,136):

$$N_{ads} + N_{ads} == (N_2)^{gas} \qquad (Gl.8)$$

Eine anderweitige Entstehung von N_2 in dieser Intensität, beispielsweise über die Einwirkung von N_2O auf metallisches Kupfer, war unter den Bedingungen der Adsorption mit hoher Wahrscheinlichkeit auszuschließen: Zwar wird metallisches Kupfer bereits bei Raumtemperatur von N_2O angegriffen, jedoch geschieht dies nur an der Oberfläche; eine Volumenoxidation, welche die beobachtete intensive Evolution von N_2 erklären würde, erfolgt mit N_2O erst oberhalb 380 K (Lit. 137,138). Auch Cu^+ wird von N_2O erst bei 490 K oxidiert (Lit. 139) und trug damit während der gesamten Adsorptionsphase genauso wenig zur N_2-Evolution bei, wie ein eventueller Zerfall etwaiger Nitridspezies an der Oberfläche: Sowohl CuN-Komplexe zerfallen erst oberhalb 530 K (Lit. 132) als auch stöchiometrisches Cu_3N (Lit. 80,140).- Die beobachtete hohe Intensität der N_2-Evolution in der Anlaufphase der 1. NO-Adsorption ist demnach Ausdruck dafür, daß NO in hohem Maße an Cu^0 dissoziierte und der dabei ge-

bildete atomare Stickstoff rasch rekombinierte. Sauerstoff blieb an der Oberfläche zurück und sorgte mehr und mehr für den Abbau ursprünglich metallischer Kupferzentren. Damit mußte die NO-Dissoziation letztlich zum Erliegen kommen und die N_2-Evolution früher oder später einen maximalen Wert durchlaufen. Daß zum Zeitpunkt der maximalen N_2-Evolution gerade die N_2O-Evolution einsetzte, scheint darauf hinzudeuten, daß N_2O zunächst (gemäß Gl. 6 b) durch die direkte Einwirkung von NO auf adsorbierten Stickstoff gebildet wurde und als Folge dieser Konkurrenzreaktion die Rekombination an Bedeutung verlor. Da die N_2-Evolution sehr wahrscheinlich in direktem Zusammenhang zur Mobilität des adsorbierten Stickstoffs an der Oberfläche der Kupferkristallite stand, deutet der relativ rasche Rückgang der N_2-Evolution auf eine frühzeitige Einschränkung dieser Mobilität hin; gleichzeitig zeigt die verspätet einsetzende N_2O-Evolution, daß N_2O nur dann gebildet wurde, wenn die Oberfläche der Kupferkristallite zumindest teilweise oxidiert war. Die Ausbildung einer solchen teilweise oxidierten Oberfläche nahm aber offensichtlich eine gewisse Zeit in Anspruch, was den verspäteten Einsatz des N_2O-Evolutionsprofils A gegenüber dem N_2-Profil erklärt. Mit fortschreitender Oxidation der Oberfläche dürfte die Entstehung von N_2O gemäß Gl. 6 b mehr und mehr in den Hintergrund getreten sein und statt dessen die Oxidation von Cu^+ durch NO für die Produktion von N_2O zunehmend an Bedeutung gewonnen haben. Da jedoch die N_2O-Evolution gegen Ende der

Adsorptionsphase vernachlässigbar klein wurde, ist von einer quantitativen Oxidation der Cu^{+}-Zentren zu Cu^{2+}-Zentren auszugehen, die zur N_2O-Evolution keine wesentlichen Beiträge mehr lieferten.

Die grundsätzlichen Erkenntnisse aus der ersten Adsorptionsphase sind demnach in der Beschränkung der N_2-Evolution auf weitgehend reduzierte Kristallitoberflächen zu sehen sowie in der Abhängigkeit der N_2O-Evolution von einer oxidierten Oberfläche.

b) Thermische Desorption von NO und von Folgeprodukten an 10CuAl/red.

Alle charakteristischen Strukturen der Desorptionsprofile von 10CuAl/red lagen in insgesamt 4 Temperaturintervallen, anhand derer die Interpretation im folgenden durchgeführt werden soll. Es waren dies die Bereiche I-IV:

Bereich:	I	II	III	IV
Temperatur-Intervall (K)	RT-450	450-550	550-630	630-730

NO-Desorptionsprofile von 10CuAl/red: Abb. 14

Typische Merkmale der Desorptionsprofile von NO zeigten sich in den Bereichen I, II und IV:

	Bereich I	Bereich II	Bereich IV
TDS-Zyklus	RT-450K	450K-550K	630K-730K
A	384K	494K	---
B	386K	492K	---
C	387K	490K	655K
D	387K	491K	671K
E	388K	489K	677K

Alle Strukturen der NO-Desorptionsprofile lagen demnach in den gleichen Temperaturbereichen wie schon im Fall der oxidierten Probe. Mit zunehmendem Reoxidationsgrad wichen diese Desorptionsprofile immer weniger von demjenigen des Aluminats ab und von Zyklus zu Zyklus fanden auch keine bedeutenden Verschiebungen der Strukturen hinsichtlich der Temperatur statt. Aus diesem Grund werden für die Interpretation der NO-Desorptionsprofile diejenigen Vorstellungen übernommen, die anhand des Aluminats entwickelt worden waren. Demzufolge war die Desorption von NO im Bereich I auf koordinativ gebundenes NO zurückzuführen, während in den Bereichen II und IV hierfür Nitro- bzw. Nitratokomplexe verantwortlich waren (siehe Gl.4 und 5). Insbesondere bedeutet dies auch den quantitativen Abbau all

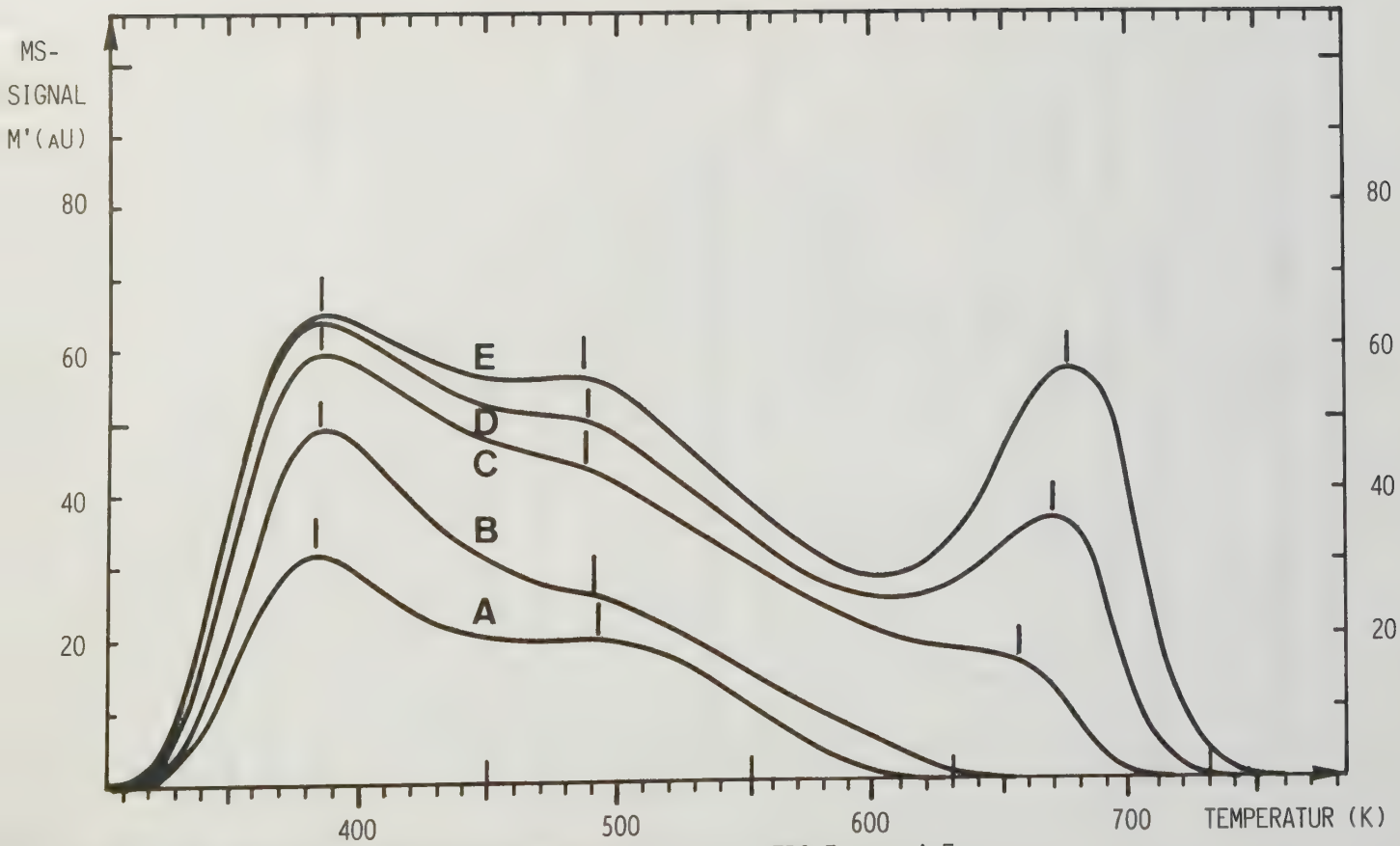


Abb. 14: 10CuAl/red: NO-Desorptionsprofile für die TDS-Zyklen A-E

derjenigen Spezies die zur NO-Desorption während der thermischen Desorptionsphasen mit beitrugen.

Bereich I (RT - 450 K):

Auffallend im Bereich I war die von Zyklus zu Zyklus ansteigende Rate der NO-Desorption, deren Zunahme allerdings umso kleiner ausfiel je weiter die Reoxidation der Probe fortgeschritten war. Da alle Desorptionsprofile auf gleiche Mengen an irreversibel adsorbiertem NO bezogen waren und im Bereich I die N_2O-Desorptionsraten (Abb. 15) sich hinsichtlich der Intensität gerade umgekehrt wie die NO-Desorptionsraten verhielten, wird gefolgert, daß bereits bei den relativ niederen Temperaturen des Bereiches I irreversibel gebundenes NO zur Bildung von N_2O und damit zur Reoxidation der Probe herangezogen wurde. In besonderem Maße geschah dies offenbar im Verlauf der ersten, weniger ausgeprägt auch noch bei der zweiten thermischen Desorption, während der Verbrauch von NO ab dem 3. Zyklus nicht mehr wesentlich war.

Bereich II (450 K - 550 K):

Wie im Bereich I nahm auch in II die NO-Desorptionsrate von Zyklus zu Zyklus zu, was wiederum mit einer Abnahme der N_2O-Desorptionsrate verbunden war (Abb. 15). Demnach erfolgte auch im Bereich II während der thermischen Desorptionsphasen eine Reoxidation der Probe, und zwar umso stärker, je geringer der Grad der bisher erfolgten Reoxida-

tion war. Charakteristisch in den NO-Desorptionsprofilen ist der Intensitätssprung zwischen den Profilen B und C, der mit umgekehrtem Vorzeichen auch bei den N_2O-Desorptionsprofilen zu beobachten war. Die Ursache hierfür dürfte in Zentren zu suchen sein die vornehmlich im Bereich II oxidiert wurden, ab dem 3. Zyklus aber offenbar weitgehend abgebaut waren. Vermutlich spielte auch der besonders hohe Verbrauch von NO im Bereich I während der ersten beiden Zyklen eine gewisse Rolle, wonach der Aufbau von Nitrokomplexen während der thermischen Desorptionsphasen A und B sicher nicht in dem Maße stattfinden konnte wie bei höheren Oxidationsgraden. Ab dem 3. Zyklus wurden allem Anschein nach jedoch zunehmend Nitrokomplexe gebildet, was sich anhand der zunehmenden Desorption von NO im Bereich II deutlich verfolgen läßt.

Bereich IV (630 K - 730 K):

Wie bereits erwähnt, wurde die Desorption von NO im Bereich IV durch den thermischen Zerfall von Nitratokomplexen an der Oberfläche verursacht. Anhand der Desorptionsprofile in diesem Bereich kann man erkennen, daß die Konzentration dieser Spezies zumindest ab dem 3. Zyklus mit dem Reoxidationsgrad der Probe deutlich zunahm. Zwar zeigten die ersten beiden Zyklen im Bereich IV keine NO-Desorption, jedoch scheinen auch hier Nitratokomplexe vorhanden gewesen zu sein, da sie im Temperaturbereich oberhalb

600 K am ehesten die Ursache für die relativ intensive N_2O-Desorption im Bereich IV darstellten.

N_2O-Desorptionsprofile von 10CuAl/red: Abb. 15

Wie im Fall der NO-Desorptionsprofile fallen alle charakteristischen Strukturen bis auf die beiden Hochtemperaturmaxima der Profile A und B wieder in die Bereiche I, II und IV:

	Bereich I	Bereich II	Bereich IV
TDS-Zyklus	RT-450K	450K-550K	630K-730K
A	390K	493K	(631K)
B	391K	492K	(628K)
C	391K	----	646K
D	391K	----	644K
E	392K	----	646K

Der speziellen Diskussion der N_2O-Desorptionsprofile anhand der Temperaturbereiche I-IV werden einige allgemeinere Bemerkungen vorangestellt und diese im Verlauf der weiteren Interpretation sukzessive erörtert. Dabei sollen zunächst diejenigen Spezies identifiziert werden, die NO zu N_2O reduzierten sowie eine Erklärung für den bemerkenswert synchronen Zusammenhang zwischen N_2O- und NO-Desorptionsprofilen in den Bereichen I und II angegeben werden.

Entsprechend den Gl. 6 und 7 erfolgte die Entstehung von N_2O sehr wahrscheinlich dadurch, daß elementares bzw.

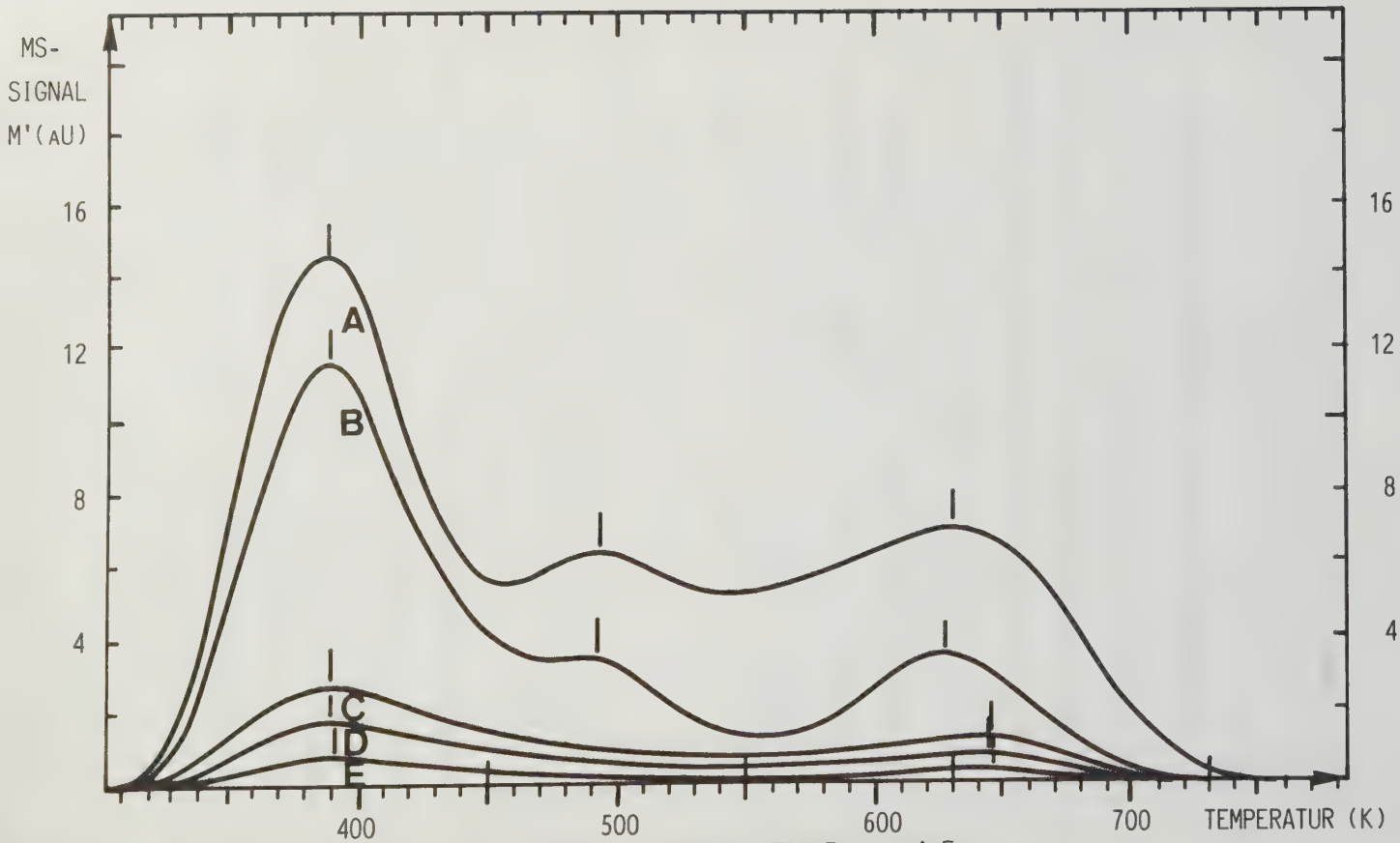


ABB. 15: 10CUAL/RED: N_2O-DESORPTIONSPROFILE FÜR DIE TDS-ZYKLEN A-E

einwertiges Kupfer von NO oxidiert wurde. Das elementare Kupfer konnte dabei nur aus dem Innern der Kupferkristallite gestammt haben und dürfte bereits bei den relativ niederen Temperaturen des Bereiches I an die Oberfläche dieser Kristallite diffundiert sein (Lit. 168). Im weiteren Verlauf der thermischen Desorptionsphase war bei den höheren Temperaturen des Bereiches II nachfolgend auch die Oxidation von einwertigem Kupfer zu erwarten (Lit. 17,131). CuN-Komplexe aus der 1. Adsorptionsphase scheinen für die Desorption von N_2O keine allzu große Rolle gespielt zu haben, da sie einerseits bei Temperaturen oberhalb 500 K immer noch anzutreffen waren, andererseits auch beim 2. Zyklus eine intensive Desorption von N_2O im Bereich I beobachtet wurde: Gerade beim 2. Zyklus war eine Existenz solcher Komplexe aber sehr unwahrscheinlich, was sich sowohl in der fehlenden N_2-Evolution als auch in der vernachlässigbaren N_2-Desorption im Bereich III äußerte. Als Ursache der Desorption von N_2O wird daher im Bereich I die Oxidation von elementarem Kupfer und im Bereich II die Oxidation von einwertigem Kupfer angenommen. Eine Bestätigung dieser Vermutung läßt sich darin sehen, daß die Intensitäten der N_2O-Desorptionsprofile mit zunehmendem Oxidationsgrad gerade in diesem Bereich rasch kleiner wurden.

Wie bereits erwähnt, desorbierte N_2O bemerkenswert synchron zu NO, was besonders bei niederen Oxidationsgraden und bevorzugt im Bereich I (zum Teil auch in II) der Fall war. Dementsprechend wichen die Desorptionsmaxima von N_2O

und NO hinsichtlich der Temperatur auch nur wenig voneinander ab. Es ist daher anzunehmen, daß während der thermischen Desorptionsphasen die Desorption von NO der geschwindigkeitsbestimmende Schritt in der Entstehung von N_2O war, was bedeutet, daß N_2O erst dann gebildet wurde, nachdem irreversibel adsorbiertes NO desorbiert war. Im Hinblick auf die Reoxidation der Kupferkristallite während der thermischen Desorptionsphasen ergibt sich damit die Vorstellung, daß NO zu Beginn der thermischen Desorptionsphasen in einer Weise gebunden war, die einer unverzüglichen Reoxidation zunächst im Wege stand. Während der Adsorptionsphasen selbst war die Reoxidation der Kristallite allem Anschein nach auf deren Oberfläche beschränkt und es ist anzunehmen, daß zumindest zu Beginn der 1. thermischen Desorptionsphase metallische innere Bereiche der ursprünglichen Kristallite existierten. Diese sollen im folgenden auch als "Kristallitkerne" bezeichnet werden. An ihrer Oberfläche war NO an Cu^{2+} koordinativ sowie in Form von Nitro- und Nitratokomplexen gebunden und bildete in dieser Weise ein Reservoir mit dem diese Kristallitkerne im Ablauf der thermischen Desorptionsphasen letztlich abgebaut wurden. Bevor aber NO oxidierend auf die Kristallite einwirken konnte, war offenbar erst seine Desorption bzw. der Zerfall der Nitro- (Nitrato-)Komplexe nötig. Derjenige Anteil des irreversibel gebundenen NO, der nach der Desorption in Wechselwirkung mit dem an die jeweilige Kristallitoberfläche diffundierten, elementaren Kupfer trat, scheint dann

allerdings vergleichsweise rasch zu N_2O reduziert worden zu sein. Dies dürfte der wesentliche Grund dafür gewesen sein, daß die Desorptionsprofile von N_2O (und damit letztlich auch die von N_2) mehr oder weniger synchron dem Desorptionsprofil von NO folgten.

Im Verlauf der thermischen Desorptionsphasen kam es sehr wahrscheinlich zur Ausbildung einer zweischichtigen Oxidhülle, deren Konsistenz und Aufbau im Endeffekt die weitere Oxidation des jeweiligen Kristallitkerns im Innern regelte (Lit. 168): Demnach führte die Reoxidation zu einer äußeren, relativ dicken (Lit. 141,142), aber porösen (Lit. 143) und fehlstellenreichen (Lit. 144) Schicht von CuO sowie zu einer darunter liegenden Übergangsschicht von einwertigem Kupfer (vergleichbar mit Cu_2O) (Lit. 141,142), deren Beschaffenheit gegenüber der äußeren CuO-Schicht jedoch wesentlich homogener war (Lit. 145,146). Die Bedeutung dieser Übergangsschicht lag letztlich darin, daß durch sie die Reoxidation des jeweiligen metallischen Kristallitkerns im Zentrum zumindest vorübergehend erschwert wurde: Im Gegensatz zu metallischem Kupfer führte die Oxidation von Cu_2O durch NO erst bei 490 K zu einer maximalen Bildungsrate von N_2O (Lit. 139). Dabei scheinen auch unterschiedliche Kristallstrukturen eine wichtige Rolle gespielt zu haben: Während für die äußere CuO-Schicht eine monokline Struktur (Lit. 147,148) zu erwarten war (Raumgruppe C^6_{2h}-C2/C), kristallisiert Cu_2O kubisch raumzentriert und metallisches Kupfer kubisch flächenzentriert (Lit. 147-150) (Raumgrup-

pen: O^4_h-Pn3m bzw. O^5_h-Fm3m). Infolge des Temperaturanstiegs während der thermischen Desorption war also in der äußeren Oxidschicht mit der Ausbildung mechanischer Spannungen zu rechnen, die möglicherweise eine gewisse Durchlässigkeit für desorbierendes NO zur Folge hatten.

Im folgenden soll die N_2O-Desorption entsprechend den einzelnen Temperaturbereichen I-IV besprochen werden.

Bereich I (RT-450 K):

Nach den bisherigen Feststellungen beruhte die N_2O-Desorption auf der Reduktion von NO durch Cu^0 bzw. Cu^+. Die intensive Desorption von N_2O im Bereich I während der Zyklen A und B wird vor allem auf die Oxidation von elementarem Kupfer aus dem Innern der Kristallite zurückgeführt (Gl.6), während von seiten des einwertigen Kupfers zunächst eher geringe Beiträge zu erwarten waren. Da jeder Zyklus eine fortschreitende Reoxidation der Kristallite zur Folge hatte, wird der ausgeprägte Intensitätssprung zwischen den Profilen B und C im Bereich I darauf zurückgeführt, daß metallische Kristallitkerne ab der 3. thermischen Desorption nicht mehr vorhanden waren. Die relativ kleinen und stetig abnehmenden Desorptionsraten der Zyklen C-E werden mit der Oxidation von Cu^+ in Verbindung gebracht, das einerseits aus Resten der ursprünglichen Kristallite stammte, andererseits aus CuO, das bei der jeweils vorangegangenen thermischen Desorption teilweise zerfallen war (siehe N_2O-Desorptionsprofile, Bereich IV). Die Lage der Desorptionsmaxima

C-E im Bereich I wird primär wieder auf die Maxima in den NO-Desorptionsraten zurückgeführt.

Bereich II (450 K - 550 K):

N_2O desorbierte im Bereich II bei etwa 490 K, also bei einer Temperatur, die kennzeichnend für die Oxidation von Cu_2O durch NO war (Lit. 17,131). Es wird daher angenommen, daß N_2O im Bereich II auf diese Weise, entsprechend Gl.7, gebildet wurde. Demnach spiegeln die Intensitäten der Desorptionsprofile von N_2O im Bereich II prinzipiell die Konzentration von Cu^+ wider und zeigen in Übereinstimmung mit den Intensitäten der NO-Desorptionsprofile dessen Abbau während der ersten beiden Zyklen an. Die Existenz von hochdispersem Cu_2O an der Oberfläche in Form kleiner, fehlstellenreicher Teilchen wurde durch XPS-Messungen bestätigt und gerade im Bereich II deren Reoxidierbarkeit mit NO festgestellt (Lit. 17).

Temperaturintervall von 540 K - 600 K:

Im Fall der 1. thermischen Desorption wurde zwischen 540 K und 600 K eine bemerkenswert hohe Desorptionsrate von N_2O sowie gleichzeitig eine relativ intensive Desorption von N_2 festgestellt (Abb.16). Beide Beobachtungen betreffen damit ein Temperaturintervall, in dem auch CuN-Komplexe zerfallen (Lit. 132) und werden hierauf zurückgeführt:

$$2\ CuN \ == \ 2\ Cu^o + (N_2)^{gas} \qquad (Gl.9)$$

Komplexe der Form CuN wurden in der Literatur mehrfach beschrieben (Lit. 132, 151-154), im vorliegenden Fall entstanden sie sehr wahrscheinlich während der 1. Adsorptionsphase als Folge der NO-Dissoziation.- Gemäß Gl.9 führte der Zerfall dieser Komplexe zwischen 540 K und 600 K zur Entstehung von elementarem Kupfer, wonach der Oxidationsgrad des Kupferanteils der Probe bei relativ hohen Temperaturen herabgesetzt wurde. Dies hatte eine verstärkte Reduktion des desorbierenden NO zur Folge, wodurch die vergleichsweise hohe Desorptionsrate von N_2O im Bereich III erklärt wird. Allem Anschein nach blieben aber Bildung und thermischer Zerfall der CuN-Komplexen auf den 1. Zyklus beschränkt, da ab Zyklus B zwischen 540 K und 600 K weder bei N_2O noch bei N_2 eine auffallende Desorptionsrate registriert wurde.

Bereich IV (630 K - 730 K):

Oberhalb 570 K kam es zu einem charakteristischen Abbau der äußeren Oxidschicht, und zwar dadurch, daß Cu^{2+}-Ionen in die Oberfläche des Trägermaterials eingebaut wurden (Lit. 17,86,87). Da ein entsprechender Einbau von Cu^{+}-Ionen nicht möglich war (Lit. 17), wurden diese exponiert und gemäß Gl.7 von NO unter Bildung von N_2O zu Cu^{2+} oxidiert. Andererseits war oberhalb 570 K aber auch mit der Neubildung von Cu^{+} zu rechnen, während der ersten beiden Zyklen sogar auf zweierlei Art: Solange metallische Kristallitkerne existierten, konnte Cu^{+} zum einen dadurch entstehen,

daß zweiwertiges Kupferoxid von elementarem Kupfer reduziert wurde (Lit. 141,142):

$$CuO + Cu^0 \;==\; Cu_2O \qquad \text{(Gl.10)}$$

Während sämtlicher Desorptionsphasen war ferner ein Zerfall von CuO zu erwarten (Lit. 155), der ebenfalls zur Entstehung von Cu_2O führte:

$$2\ CuO \;==\; Cu_2O + O_{ads} \qquad \text{(Gl.11)}$$

Die relativ intensive N_2O-Desorption im Bereich IV während der ersten beiden Zyklen ist sehr wahrscheinlich auf Cu^+ zurückzuführen, das vor allem gemäß Gl.10 gebildet wurde. Die N_2O-Desorptionsprofile der letzten 3 Zyklen C-E zeigten demgegenüber im Bereich IV schwache und stetig abnehmende Maxima. Es ist anzunehmen, daß hier ein geringfügiger katalytischer Zerfall von NO an Cu_2O stattfand, das gemäß Gl.11 als Zerfallsprodukt von CuO oberhalb 600 K entstanden war (Lit. 155):

$$2\ CuO \;==\; Cu_2O + O_{ads} \qquad \text{(a)} \quad \text{(Gl.11)}$$

$$Cu_2O + 2\ NO \;==\; 2\ CuO + N_2O^{gas} \qquad \text{(b)}$$

$$2\ NO \;==\; O_{ads} + N_2O^{gas} \qquad \text{(Gl.12)}$$

Abschließend läßt sich anhand der N_2O-Desorptionsprofile A-E zusammenfassend feststellen: Elementares Kupfer existierte nur während der Zyklen A und B, und zwar in Form von metallischen Kristallitkernen. Bereits bei den relativ niederen Temperaturen des Bereiches I diffundierte elementares Kupfer aus diesen Kristallitkernen an die jeweiligen Kristallitoberflächen, wo es von desorbierendem NO angegriffen wurde und zur Entstehung sowohl von einwertigem als auch von zweiwertigem Kupfer beitrug. Letzteres wurde seinerseits im Bereich II von NO zu CuO oxidiert, oberhalb 570 K aber auch in Volumenbereichen dadurch neu gebildet, daß CuO vom jeweiligen inneren, metallischen Kristallitkern reduziert wurde. Gemäß TDS-Experimenten mit N_2O fand eine irreversible Adsorption von N_2O weder an Cu^{2+} noch am Trägermaterial statt und auch Cu^0 bzw. Cu^+ kamen hierfür nicht in Frage, da sowohl metallisches als auch einwertiges Kupfer N_2O zu N_2 reduzierte. In diesem Sinne war die Desorption von N_2O während der thermischen Desorptionsphasen für alle Zyklen quantitativ.

<u>N_2-Desorptionsprofile von 10CuAl/red: Abb. 16</u>

Wie Abb. 16 zu entnehmen ist, erfolgte die Desorption von N_2 stets in den Temperaturbereichen I, II und III und führte zu Strukturen bei den nachfolgend angegebenen Temperaturen:

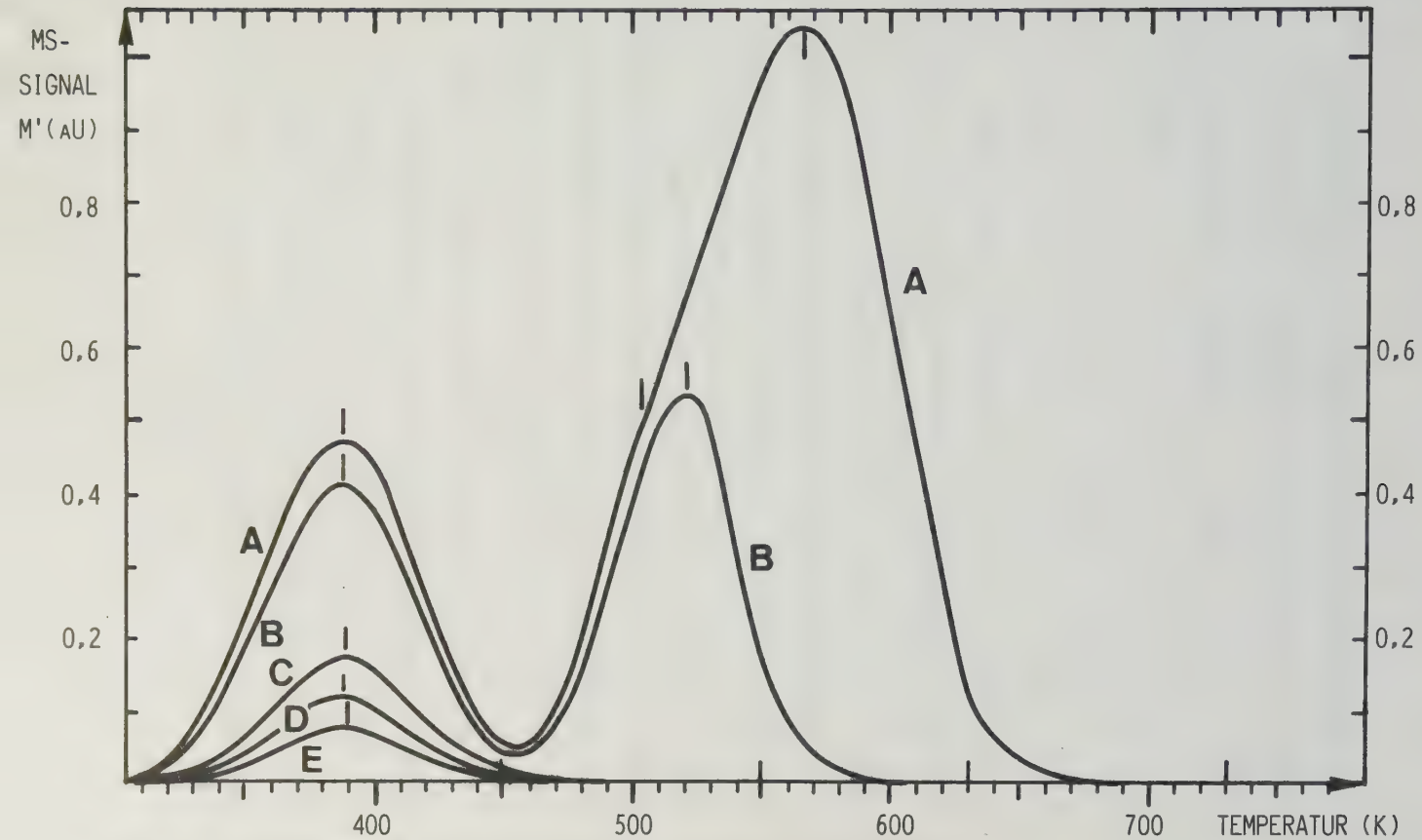


ABB. 16: 10CuAl/red: N_2-Desorptionsprofile für die TDS-Zyklen A-E

TDS-Zyklus	Bereich I (RT-450 K)	Bereich II (450 K-550 K)	Bereich III (550 K - 630 K)
A	390 K	502 K	568 K
B	"	520 K	---
C	"	---	---
D	"	---	---
E	"	---	---

Bereich I (RT - 450 K):

Beim Vergleich der Desorptionsprofile von N_2 und N_2O zeigte sich im Bereich I ein ähnlich synchroner Verlauf, wie er schon zwischen N_2O und NO zu beobachten gewesen war. Dementsprechend wird angenommen, daß auch die Bildung von N_2 und die Entstehung von N_2O miteinander korreliert waren. Ein weiteres Merkmal der N_2-Desorptionsprofile im Bereich I ist die wesentlich geringere Intensität gegenüber den N_2O-Profilen: Demnach führte die Oxidation mit NO also in höherem Maße zur Bildung von N_2O und nur vermindert zu N_2.

Da bereits während der Adsorptionsphasen die Oberflächen der Kristallite quantitativ oxidiert wurden, ist bei der nachfolgenden thermischen Desorption eine Entstehung von N_2 über die Rekombination von atomarem, an der Oberfläche gebundenem Stickstoff auszuschließen. Aus diesem Grund wird die Desorption von N_2 auf die Reduktion von N_2O durch Cu^0 bzw. Cu^+ zurückgeführt. Da Cu^+ hierfür im Bereich

I nur in geringem Maße verantwortlich sein konnte (Lit. 139), erfolgte die Reduktion sehr wahrscheinlich überwiegend durch elementares Kupfer, das aus den Kristallitkernen an die Oberfläche der Kristallite diffundiert war (Lit. 137,138):

$$Cu^0 + N_2O \;==\; CuO + (N_2)^{gas} \qquad (Gl.13)$$

Dabei wurden im Endeffekt innere, metallische Bereiche der Kristallitkerne abgebaut, jedoch war eine oberhalb 380 K zu erwartende Volumenoxidation durch N_2O (Lit.137, 138) nicht zu beobachten: Laut Abb. 16 zeigen die N_2-Desorptionsprofile A und B zwischen 400 K und 500 K sogar ein ausgeprägtes Minimum. Dieser Befund hängt möglicherweise mit dem großen, mengenmäßigen Unterschied zwischen NO und N_2O zusammen, wonach die Reoxidation des elementaren Kupfers bevorzugt durch NO erfolgte und nur vermindert durch N_2O. Vermutlich spielte im Bereich I die Oxidation von einwertigem Kupfer durch N_2O aber doch eine gewisse Rolle, entsprechend den relativ geringen Temperaturen war aber von dieser Seite her eher mit kleineren Beiträgen zu rechnen, wie sie beispielsweise bei den Zyklen C-E beobachtet wurden (Lit. 139). Eine größere N_2-Produktion war erst bei den höheren Temperaturen des Bereiches II zu erwarten, allerdings nur, solange Cu^+ in hinreichender Konzentration zur Verfügung stand. Dies scheint ab dem 3. Zyklus nicht mehr der

Fall gewesen zu sein, worauf im folgenden näher eingegangen werden soll.

Bereiche II und III (450 K - 550 K, 550 K - 630 K):

In den Bereichen II und III fand eine Desorption von N_2 lediglich während der ersten beiden TDS-Zyklen statt, und zwar begann sie in beiden Fällen bei etwa 450 K. Während die Desorption von N_2 aber beim 2. Zyklus ausschließlich auf den Bereich II beschränkt war, erwies sie sich während der 1. thermischen Desorptionsphase auch und gerade im Bereich III als besonders intensiv. Beim 1. Zyklus wurde demnach im Bereich III molekularer Stickstoff in relativ hoher Konzentration gebildet, jedoch auf einem Weg, der beim 2. Zyklus offenbar nicht mehr möglich war. Wie schon anhand des N_2O-Desorptionsprofils A erörtert worden war, ist diese Desorption von N_2 sehr wahrscheinlich auf den Zerfall von CuN-Komplexen zurückzuführen (Gl.9); dieser begann bei etwa 540 K und war erst oberhalb 630 K beendet (Lit. 132).

Im Bereich II fiel die Desorption von N_2 dagegen in ein Temperaturintervall, in dem die Oxidation von Cu_2O durch N_2O zu erwarten war (Lit. 139) und wird demzufolge durch Gl.14 beschrieben:

$$Cu_2O + N_2O \;==\; 2\,CuO + (N_2)^{gas} \qquad \text{(Gl.14)}$$

Damit deuten im Bereich II die Desorptionsprofile A und B sowohl von N_2O als auch von N_2 auf einen vom 1. zum 2. Zyklus abnehmenden Gehalt der Probe an Cu^+ hin und lassen ab Zyklus C einen vernachlässigbar kleinen Anteil erkennen.

Bereich IV (630 K - 730 K):

Für keinen der 5 TDS-Zyklen war eine Desorption von N_2 im Bereich IV festzustellen, obwohl anhand der N_2O-Desorption zumindest beim 1. Zyklus (vermutlich auch beim 2. Zyklus) mit der gleichzeitigen Existenz von N_2O und elementarem bzw. einwertigem Kupfer zu rechnen war. Eine Erklärung hierfür ist darin zu sehen, daß sehr wahrscheinlich sowohl Cu^0 als auch Cu^+ anderweitig abgebaut wurden. Dies dürfte dadurch geschehen sein, daß ab 570 K die inneren, metallischen Bereiche der Kristallite zunächst von der äußeren Oxidschicht gemäß Gl.10 oxidiert wurden (Lit. 141,142). Bei den schon recht hohen Temperaturen des Bereiches IV wurde das dabei entstandene Cu_2O (zumindest an der Oberfläche) aber sofort zu Cu^{2+} oxidiert, was einen weiteren Grund für den beobachteten, relativ großen Verbrauch an NO im Bereich IV während der ersten beiden Zyklen darstellen dürfte.

Auch oberhalb des Bereiches IV konnte eine Desorption von N_2 ausgeschlossen werden, da hier die Entstehung von N_2 stets an die Reduktion von N_2O gebunden war, N_2O aber oberhalb 730 K nicht mehr gebildet wurde.- Zwar lieferte der

Zerfall von CuN-Komplexen während der 1. thermischen Desorption intensive Beiträge zur N_2-Desorption, jedoch blieben diese ebenfalls auf den Bereich IV beschränkt (Lit. 132).

Abschließend muß darauf hingewiesen werden, daß eine Desorption von N_2 oberhalb des Bereiches I ab dem 3. Zyklus nicht mehr festzustellen war und zudem bereits im Bereich I mit ansteigendem Reoxidationsgrad rasch abnahm. Dieser Befund muß in Relation zur thermischen Desorption am Aluminat gesehen werden, wo eine schwache Desorption von N_2 über den gesamten Temperaturbereich hinweg erfolgte. Demzufolge scheint für diese Art der Desorption von N_2 die Existenz einer voll ausgebildeten Aluminat-Oberfläche Voraussetzung gewesen zu sein. Offensichtlich wurde diese aber bis zum 5. Zyklus noch nicht erreicht, was man unter anderem auch daran sieht, daß einerseits das NO-Desorptionsprofil E noch merklich von demjenigen des Aluminats abweicht (Abb. 14 bzw. Abb. 11), andererseits immer noch eine deutliche Desorption von N_2O festzustellen war (Abb. 15).

<u>O_2-Desorptionsprofile von 10CuAl/red: Abb. 17</u>

Erst beim 5. TDS-Zyklus wurde eine Desorption von O_2 registriert, die (wie im Fall des Aluminats) ihr Maximum bei etwa 685 K hatte und durch die ausgezogene Kurve der Abb. 17 wiedergegeben wird. Anhand des Temperaturbereichs der Desorption wird gefolgert, daß der desorbierte Sauer-

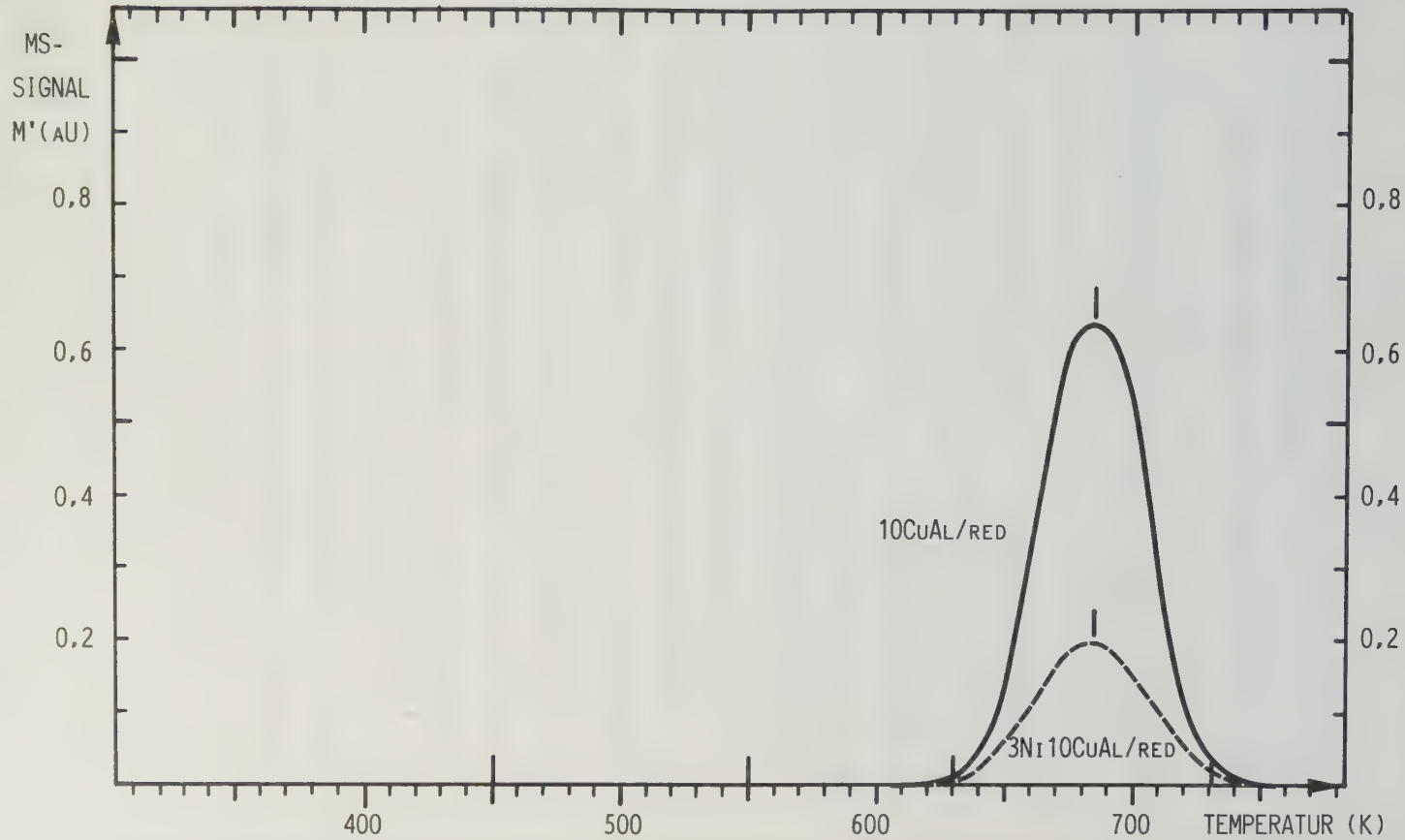


ABB. 17: 10CUAL/RED, 3NI10CUAL/RED: O_2-DESORPTIONSPROFIL FÜR DEN TDS-ZYKLUS E

stoff aus dem Abbau von Nitratokomplexen an der Oberfläche stammte, bis einschließlich des 4. Zyklus jedoch stets quantitativ zur Oxidation der Probe verbraucht wurde.

c) TDS-Zyklen mit NO an 10CuAl/red: Zusammenfassung aller wesentlichen Ergebnisse: Abb. 18

Alle wesentlichen Aspekte der Reoxidation von 10CuAl/red durch TDS-Zyklen mit NO waren in ihrer Gesamtheit nur beim Zyklus A realisiert. Aus diesem Grund sollen die bisher getroffenen Feststellungen beispielhaft am 1. Zyklus zusammengefaßt werden.

Im Verlauf des Zyklus A wurde folgendes festgestellt:

1) Metallisches Kupfer existierte nach dem Reduktionsprozeß in Form geträgerter Kristallite und war nur zu Beginn der 1. Adsorptionsphase für NO zugänglich.
2) Die Adsorption von NO führte an der Oberfläche dieser Kristallite zu CuO, zum Teil auch zu Komplexen der Form CuN, die bis in den Bereich der 1. thermischen Desorptionsphase hinein als solche bestehen blieben.- Cu^{2+}-Zentren an der Oberfläche der Kristallite adsorbierten NO koordinativ, sowie in Form von Nitro- und Nitratokomplexen.
3) Der thermische Abbau dieser 3 Spezies führte wie beim Aluminat in 3 unterschiedlichen Temperaturbereichen zunächst zur Desorption von NO und erst dadurch zur Reoxidation der ursprünglich metallischen Kristalli-

te. Bei dieser Reoxidation spielten Diffusionsprozesse in den äußeren Bereichen der Kristallite eine wesentliche Rolle. Bereits unterhalb 450 K führten sie dazu, daß elementares Kupfer an die Oberfläche diffundierte und dort oxidiert werden konnte. Dabei kam es hinsichtlich des räumlichen Aufbaus der Kristallite zur Ausbildung von 3 unterschiedlich stark oxidierten Schichten. Ausgehend von der Oberfläche und fortschreitend in Richtung des jeweiligen Kristallitzentrums waren dies:

a) Eine relativ dicke, poröse und fehlstellenreiche Schicht von CuO.

b) Eine darunter liegende Übergangsschicht von einwertigem Kupfer, die den metallischen Kristallitkern allseitig umgab und dessen Reoxidation unterhalb 450 K stärker behinderte als die äußere CuO-Schicht.

c) Ein Kern aus metallischem Kupfer, dessen Größe mit zunehmendem Grad der Reoxidation rasch abnahm.- Äußere CuO-Schicht, Übergangsschicht und metallischer, innerer Bereich sollen in dieser Reihenfolge im weiteren auch mit S_2, S_1 und S_0 bezeichnet werden.

4) Im Ablauf der thermischen Desorptionsphase kam es infolge der Oxidation durch desorbierendes NO zu einer charakteristischen, temperaturabhängigen Verteilung dieser 3 Schichten:

a) bis etwa 450 K wurden metallische, oberflächennahe Bereiche der Kristallitkerne oxidiert und dadurch die äußere CuO-Schicht S_2 verstärkt, sowie die Übergangsschicht S_1 aufgebaut.

b) ab 450 K wurde auch die Übergangsschicht S_1 angegriffen.

c) oberhalb 570 K kam es zu einem einschneidenden Abbau der äußeren CuO-Schicht, und zwar durch:

c_1) Einbau von Cu^{2+}-Ionen in die Oberfläche des Trägermaterials

c_2) Reduktion von CuO durch metallisches Kupfer (einerseits aus dem Kristallitkern, andererseits aus dem Zerfall von CuN-Komplexen während der 1. thermischen Desorptionsphase).

c_3) Zerfall von CuO in Cu_2O

Oberhalb 570 K wurde einwertiges Kupfer also in besonderer Weise favorisiert: Während der Prozeß c_1 Cu^+ lediglich zugänglich machte, wurden durch die Vorgänge c_1 und c_2 Cu^+-Ionen zusätzlich neu gebildet.

Abschließend sollen die eben zusammengefaßten Vorstellungen nochmals auf ein schematisches Modell komprimiert werden. Dieses soll anhand eines repräsentativen Kristalliten die mutmaßliche Verteilung der Schichten S_2, S_1 und S_0 während des 1. TDS-Zyklus annähernd beschreiben.

Abb. 18: SCHEMATISCHES MODELL für die mutmaßliche Anordnung der Bereiche S_2, S_1 und S_0 während des TDS-Zyklus A

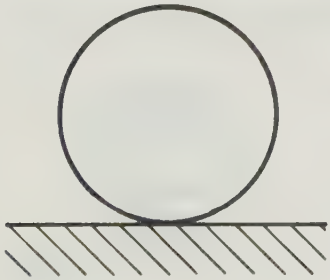
1) KENNZEICHNUNGEN:

a) Schichtung: $S_2(Cu^{2+})$: äußere CuO-Schicht
$S_1(Cu^{+})$: Übergangsschicht
$S_0(Cu^{0})$: Kristallitkern
Trägermaterial

b) Temperaturbereiche:
I: RT - 450 K
II: 450 K - 550 K
III: 550 K - 630 K
IV: 630 K - 730 K

2) S C H E M A T I S C H E S M O D E L L

Beginn der Adsorptionsphase (RT)



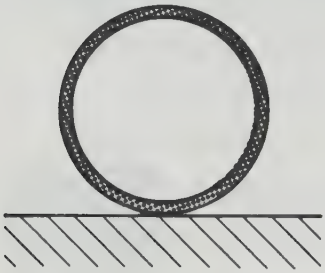
Bemerkungen:

S_2: -

S_1: -

S_0: Geträgerte, Kupferkristallite (fehlstellenreich, unterschiedlich groß)

Beginn der thermischen Desorptionsphase A: RT



Bemerkungen:

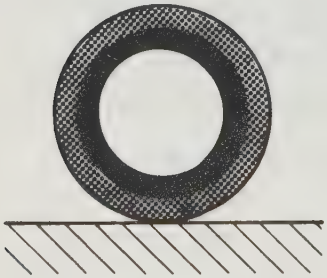
S_2: = Kristallitoberfläche

S_1: -

S_0: nur an Oberfläche oxidiert

==========

Thermische Desorptionsphase A: 450 K (Ende des Bereiches I)



Bemerkungen für den Bereich I:

S_2: Aufbau durch

$Cu^0 + NO == CuO$ (Gl.6)

S_1: a) Aufbau

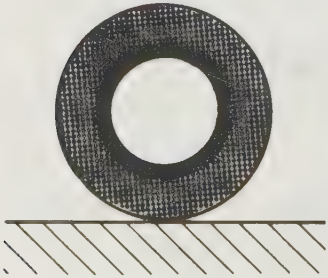
b) geringfügiger Abbau durch

$Cu^+ + NO == CuO$ (Gl.7)

S_0: Abbau wegen Volumenoxidation

==========

Thermische Desorptionsphase A: 550 K (Ende des Bereiches II)



Bemerkungen für den Bereich II:

S_2: Aufbau auf Kosten von S_1:

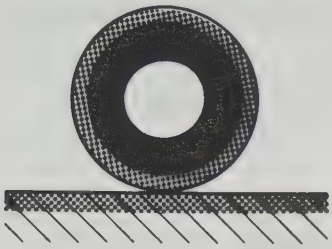
$Cu^+ + NO == CuO$ (Gl.7)

S_1: Abbau zugunsten von S_2:

$Cu^+ + NO == CuO$ (Gl.7)

S_0: Volumenoxidation durch S_1 vorübergehend benachteiligt

Thermische Desorptionsphase A: 630 K (Ende des Bereiches III)



Bemerkungen für den Bereich III:

S_2: Abbau durch 1) Einbau von Cu^{2+} in die Trägeroberfläche

2) Reduktion von CuO: $CuO + Cu^0 == Cu_2O$ (Gl.10)

mit Cu^0 aus a) Kristallitkern

b) CuN-Zerfall (Gl.9)

3) Zerfall von CuO: $2\ CuO == Cu_2O + O_{ads}$ (Gl.11)

S_1: 1) Exponierung durch Abbau von S_2

2) Aufbau durch a) Reduktion von CuO durch Cu^0

b) Zerfall von CuO (geringfügig)

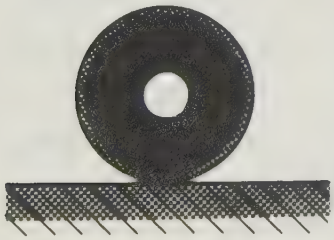
3) Cu^+-Einbau in die Spinelloberfläche findet nicht statt

S_0: Oxidation intensiviert a) durch erhöhte Temperatur

b) durch CuO: $Cu^0 + CuO == Cu_2O$ (Gl.10)

==========

Thermische Desorptionsphase A: 730 K (Ende des Bereiches IV)



Bemerkungen für den Bereich IV:

S_2: Abbau weitgehend abgeschlossen

S_1: weitgehend exponiert und aufgebaut

S_0: Abbau nicht quantitativ

Im folgenden sollen für 3Ni10CuAl/red die (5) TDS-Zyklen mit NO interpretiert und dabei besonders die Folgen des Nickelzuschlages herausgearbeitet werden. Die Ergebnisse die anhand von 10CuAl/red gewonnen wurden, werden vorausgesetzt, gegebenenfalls wird auf sie verwiesen.

2) Reduziertes Kupfer/Nickelaluminat: 3Ni10CuAl/red.

a) Adsorptionsphasen mit NO an 3Ni10CuAl/red: Abb. 19

Wie mit Hilfe von Röntgenbeugung gezeigt werden konnte, führten die Bedingungen der Reduktion auch bei der Probe 3Ni10CuAl/red zu geträgerten metallischen Kristalliten, die sich hinsichtlich Größenverteilung und Kristallbaufehler nicht nennenswert von denjenigen der nickelfreien Probe unterschieden. Neben reinen Kupferteilchen waren gemäß infrarotspektroskopischen Untersuchungen jedoch auch solche einer Kupfer/Nickel-Legierung anzutreffen (Lit. 16,81,156), an deren Oberfläche Kupfer gegenüber Volumenbereichen stark angereichert war (Lit. 157-159).

Während der Adsorptionsphasen wurden für NO weitgehend die gleichen Signalkurven wie beim Aluminat (Abb. 10) registriert, weshalb auf eine erneute Diskussion verzichtet und in diesem Zusammenhang auf 10CuAl/ox verwiesen wird.

In den Abb. 19 a und 19 b sind die Profile der beiden einzigen Evolutionsprodukte N_2O und N_2 für alle 5 Adsorp-

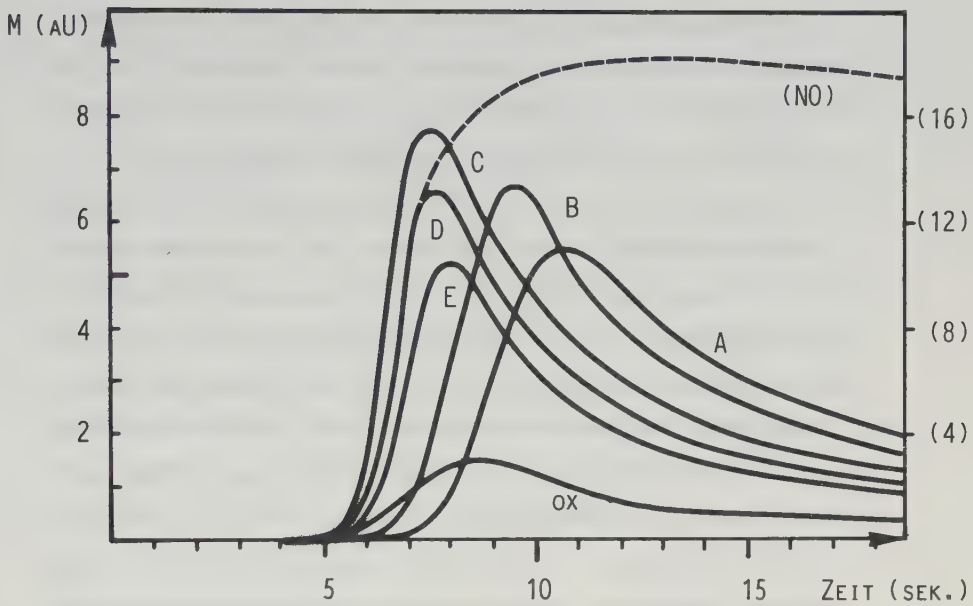


Abb. 19 a: N_2O-Evolutionsprofile für 3Ni10CuAl/red: A-E und 3Ni10CuAl/ox: ox

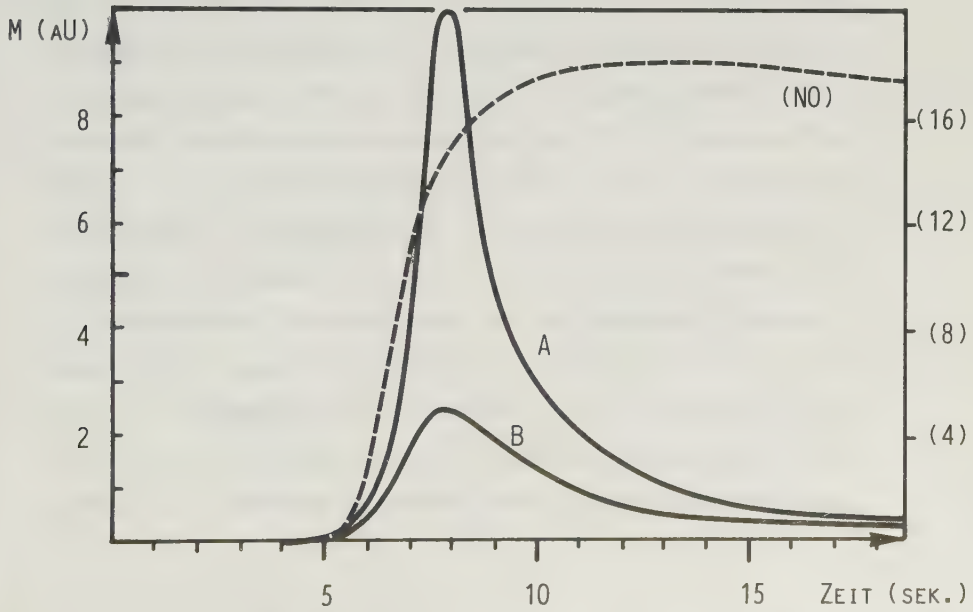


Abb. 19 a: N_2-Evolutionsprofile für 3Ni10CuAl/red: Adsorptionsphasen A und B

tionsphasen A-E zusammengestellt. Wie im Fall von 10CuAl/red wurde auch hier die (unkorrigierte) Signalkurve A für NO gestrichelt eingezeichnet sowie in Abb. 19 a das Evolutionsprofil von N_2O für den "Grenzfall" 3Ni10CuAl/ox.

Wie die Abb. 19 a und 19 b zeigen, war bei den Zyklen A und B gegenüber 10CuAl/red die N_2-Evolution auf Kosten der N_2O-Evolution erhöht. Bei der Interpretation der N_2O- und der N_2-Evolution an 10CuAl/red war gezeigt worden, daß N_2 während der Adsorptionsphasen nur dann gebildet werden konnte, wenn NO einerseits dissoziierte, andererseits der dabei entstandene atomare Stickstoff auch die Möglichkeit hatte rasch zu rekombinieren. Außerdem war die Evolution von N_2O im Unterschied zur N_2-Evolution stets an eine mehr oxidierte Oberfläche gebunden. Im Fall der Probe 3Ni10CuAl/red lassen demnach sowohl die geringere N_2O-Evolution als auch die auf Kosten von N_2O zunächst erhöhte N_2-Evolution erkennen, daß die Reoxidation der Oberfläche gegenüber 10CuAl/red langsamer erfolgte und in diesem Sinne erschwert war. Da andererseits aber die Gesamtmetallbeladung bei beiden Proben nahezu gleich war (8,2 Gewichtsprozent Kupfer bei 10CuAl/red bzw. 8,6 Gewichtsprozent Metall bei 3Ni10CuAl/red), deutet bei gleichem Angebot an NO die langsamere Oxidation von 3Ni10CuAl/red auf vergleichsweise kleine Abmessungen der Kupfer/Nickel-Legierungsteilchen hin. (Hinweise für eine relativ große Dispersion der Kupfer/Nickel-Legierungsteilchen ergaben sich im übrigen auch aus den N_2-Desorptionsprofilen sowie aus den NO/^{13}CO-Ex-

perimenten). Eine verzögerte Oxidation der Oberfläche von 3Ni10CuAl/red kann demnach dadurch erklärt werden, daß pro angebotenem NO-Molekül prozentual mehr Zentren zu oxidieren waren als bei der nickelfreien Probe. Vermutlich spielte es für die Reoxidation von 3Ni10CuAl/red aber auch eine Rolle, daß Sauerstoff aus der NO-Dissoziation weniger von Kupfer sondern bevorzugt von dem metallischem Nickel der Kupfer/Nickel-Legierungsteilchen gebunden wurde, was zumindest vorübergehend eine Stabilisierung von metallischem Kupfer an der Oberfläche der Kupfer/Nickel-Legierungsteilchen zur Floge hatte (Lit. 158, 160-162). Solange sich das metallische Nickel nicht selbst an der Oberfläche der Kupfer/Nickel-Legierungsteilchen befand, muß in diesem Zusammenhang auch mit einer durch Sauerstoff induzierten Segregation des Nickels an die Oberfläche dieser Teilchen gerechnet werden. Es ist denkbar, daß es unter diesen Umständen während der ersten Adsorptionsphase zu einer gewissen Abschirmung des metallischen Kupfers kam, jedoch dürfte dieser Effekt spätestens im Verlauf der ersten thermischen Desorptionsphase an Bedeutung verloren haben, da Nickeloxid oberhalb 400 K unzugänglich in Volumenbereiche der Kupfer/Nickel-Legierungsteilchen eingelagert wird (Lit. 160,162).

Gegenüber 10CuAl/red kam es auch während der 2. Adsorptionsphase noch zur Evolution von N_2, laut Abb. 19 a und 19 b wiederum auf Kosten der N_2O-Evolution. Demnach mußte bei 3Ni10CuAl/red auch am Anfang der 2. Adsorptionsphase metallisches Kupfer für NO noch direkt zugänglich ge-

wesen sein, wenn auch nicht in dem Maße, wie zu Beginn der ersten Adsorptionsphase. Wie bei der Interpretation des 1. Desorptionsprofils A von N_2 gezeigt wird, stammte dieses elementare Kupfer teilweise aus dem Zerfall von CuN-Komplexen, wahrscheinlich spielte aber die Reduktion von Kupferoxid durch noch nicht oxidiertes, in tieferen Schichten der Kupfer/Nickel-Legierungsteilchen liegendes, elementares Nickel die größere Rolle (vgl. Gl.15 und 16). Die direkten Auswirkungen des Nickelzuschlages blieben jedoch auf den ersten Zyklus beschränkt, da Nickel frühzeitig oxidiert und als Nickeloxid in Volumenbereiche der Kupfer/Nickel-Legierungsteilchen eingelagert wurde (Lit. 160,162). Allem Anschein nach reichte die während der 1. thermischen Desorption zur Verfügung stehende Menge an irreversibel adsorbiertem NO aber nicht aus, den vorhandenen Anteil an elementarem Kupfer quantitativ zu oxidieren. Demzufolge war zu Beginn der 2. Adsorptionsphase metallisches Kupfer für NO noch direkt zugänglich, was sowohl die Existenz der N_2-Evolution B erklärt als auch die gegenüber 10CuAl/red gleichzeitig erniedrigte N_2O-Evolution.

Ab der 3. Adsorptionsphase war eine Evolution von N_2 nicht mehr zu beobachten und das jeweilige N_2O-Evolutionsprofil stimmte innerhalb der Fehlergrenzen mit demjenigen des nächst niedrigeren Oxidationsgrades von 10CuAl/red überein. Demnach bestanden gegenüber 10CuAl/red ab Zyklus C hinsichtlich der Oberfläche nur mehr graduelle Unterschiede.

Alle bisherigen Überlegungen sind grundsätzlich konsistent damit, daß einerseits die N_2-Evolution auf die ersten beiden Zyklen beschränkt blieb, andererseits die Produktion von N_2O bis zum Zyklus C immer früher einsetzte und intensiver wurde, ab Zyklus C aber kontinuierlich zurückging. Besonderer Bedeutung kam dabei dem N_2-Evolutionsprofil A zu, das sich durch ein auffallend intensives, gleichzeitig jedoch auch bemerkenswert schmales Maximum auszeichnete. Da zum Zeitpunkt der maximalen N_2-Evolution gerade die Evolution von N_2O einsetzte, ist anzunehmen, daß N_2O bei noch weitgehend reduzierter Oberfläche primär über die Einwirkung von undissoziiertem NO auf adsorbierten Stickstoff gebildet und daher die Möglichkeit einer Rekombination rasch eingeschränkt wurde (vgl. Gl. 6 b und 8). Nachfolgend dürfte mit zunehmender Oxidation der Oberfläche die Oxidation von einwertigem Kupfer mehr und mehr an Bedeutung für die N_2O-Evolution gewonnen haben (Gl. 7). Da eine Evolution von N_2 sowie ein verspäteter Einsatz der N_2O-Evolution auch noch beim Zyklus B beobachtet wurde, müssen diese beiden Alternativen in der N_2O-Entstehung auch für die zweite Adsorptionsphase verantwortlich gewesen sein. Wie die ab Zyklus C fehlende N_2-Evolution zeigt, scheint der Dissoziation von NO ab der dritten Adsorptionsphase jedoch keine wesentliche Rolle mehr zugekommen zu sein, weshalb N_2O ab Zyklus C primär über die Oxidation von Cu^+ durch NO gebildet worden sein dürfte. Hierauf deutet auch die Tatsache hin, daß Verschiebungen innerhalb der

N_2O-Evolutionsprofile C - E nicht mehr zu beobachten waren, wonach der Intensitätsverlauf dieser Profile sehr wahrscheinlich den Anteil an Cu^+ widerspiegelt.

b) Thermische Desorption von NO und von Folgeprodukten an 3Ni10CuAl/red.

Wie ein Vergleich der Abb. 20-22 mit den Abb. 14-16 zeigt, zerfiel auch bei 3Ni10CuAl/red der gesamte Temperaturbereich der thermischen Desorption in 4 Teilbereiche, die erwartungsgemäß mit denjenigen von 10CuAl/red übereinstimmten.

Bereich	I	II	III	IV
Temperatur-Intervall (K)	RT-450	450-550	550-630	630-730

Im Hinblick auf die Darstellung der TDS-Diagramme gelten die gleichen Intensitätsskalen wie bei 10CuAl/red, lediglich das N_2-Desorptionsprofil des 1. Zyklus ist in Abb. 22 um den Faktor 4 gestaucht.

Die zunehmende Reoxidation der Probe äußerte sich in charakteristischen Änderungen der Desorptionsprofile von Zyklus zu Zyklus. Eine Analyse dieser Profile ermöglicht demnach Aussagen über die Art der Ereignisse, die bei der Reoxidation der Probe an deren Oberfläche eine Rolle spiel-

ten. Besonders deutliche Unterschiede gegenüber 10CuAl/red zeigten sich stets in den Desorptionsprofilen des 1. Zyklus, im folgenden werden daher gerade die Desorptionsprofile A von besonderer Bedeutung sein.

NO-Desorptionsprofile von 3Ni10CuAl/red: Abb. 20

Die Strukturen der thermischen NO-Desorption wurden der Abb. 20 entnommen und sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

TDS-Zyklus	Bereich I (RT-450 K)	Bereich II (450 K-550 K)	Bereich IV (630 K-730 K)
A	388 K	494 K	---
B	386 K	491 K	---
C	387 K	492 K	---
D	387 K	490 K	659 K
E	388 K	491 K	672 K

Wie im Fall von 10CuAl/red stellte auch bei der Probe 3Ni10CuAl/red die Desorption von NO stets den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt in der Entstehung von N_2O bzw. N_2 dar. In gleicher Weise werden den 3 wesentlichen Temperaturbereichen der NO-Desorption auch dieselben Oberflächenspezies zugeordnet: Demnach desorbierte NO im Bereich I vor allem aus der Spezies NO-Cu^{2+}, während in den Bereichen II und III hauptsächlich Nitro- bzw. Nitratokomplexe an der

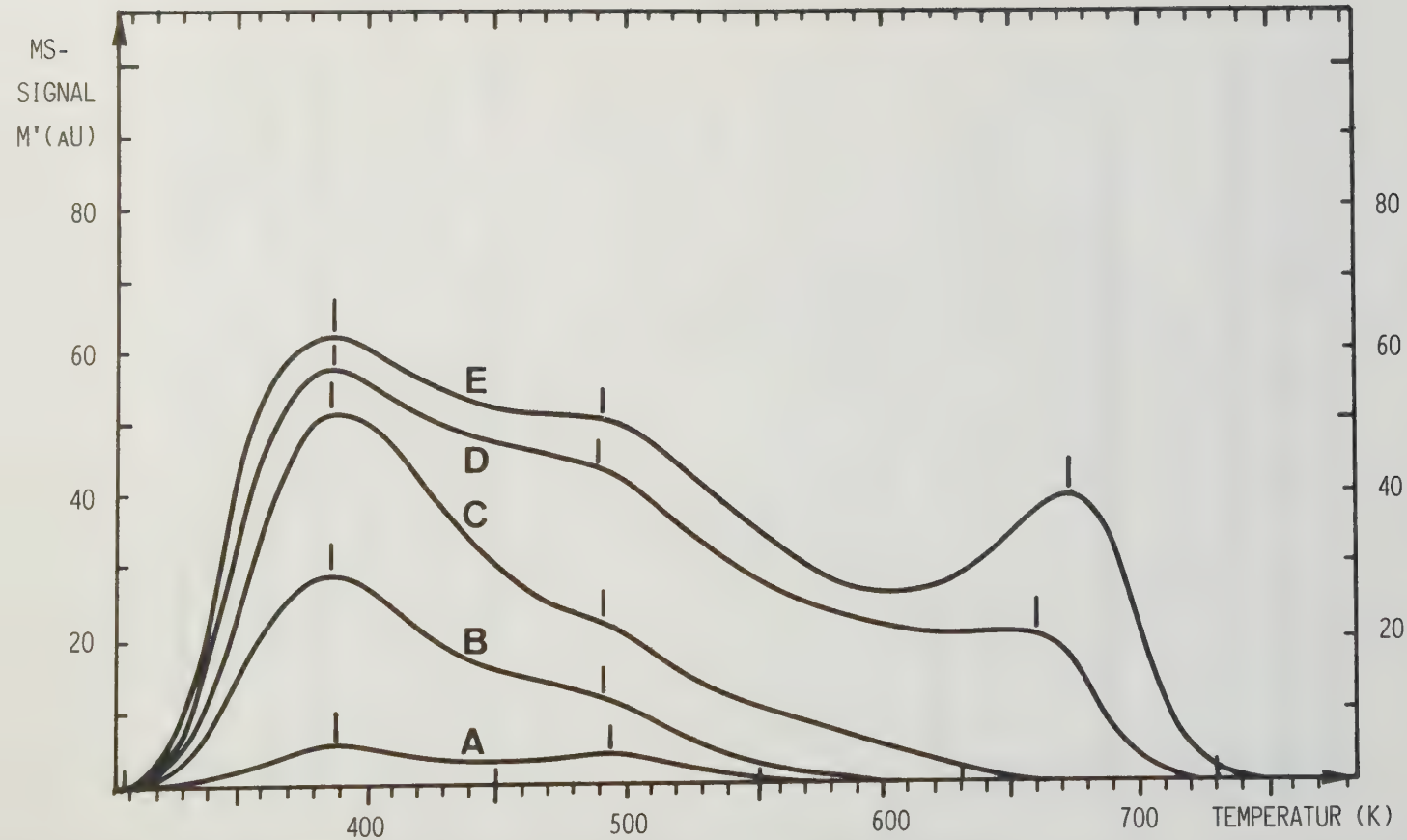


ABB. 20: 3NI10CUAL/RED: NO-DESORPTIONSPROFILE FÜR DIE TDS-ZYKLEN A-E

Oberfläche für die Desorption verantwortlich waren. Ein wesentlicher Beitrag von NO, koordinativ gebunden an Ni^{2+}, scheint nicht existiert zu haben, allenfalls hätte er sich im Bereich I des Desorptionsprofils A zeigen müssen, da NiO bereits ab 400 K irreversibel in oberflächennahe Volumenbereiche der Kupfer/Nickel-Legierungsteilchen eingelagert wird (Lit. 160,162).

Gegenüber 10CuAl/red war das Desorptionsprofil A vergleichsweise intensitätsschwach; für die Reoxidation der Probe während der 1. thermischen Desorption bedeutet dies einen erhöhten Verbrauch an irreversibel adsorbiertem NO, zumal gleichzeitig die Desorption von N_2O bzw. N_2 deutlich größer war. Eine auf Kosten von N_2O bzw. N_2 eingeschränkte Desorption von NO wurde prinzipiell bei jeder thermischen Desorption beobachtet, jedoch trat diese Tendenz von Zyklus zu Zyklus immer weniger in Erscheinung: Je weiter die Oxidation der Probe fortgeschritten war, umso besser stimmten die NO-Desorptionsprofile mit denjenigen der nickelfreien Probe überein.

Ein wichtiger Hinweis läßt sich dem Bereich II entnehmen, wo die Intensität der NO-Desorptionsprofile A-C gegenüber 10CuAl/red erheblich vermindert, die der N_2O-Desorptionsprofile aber bedeutend erhöht war. Zieht man die Ergebnisse der Interpretation von 10CuAl/red heran, so bedeutet dies für die ersten 3 Zyklen und insbesondere für die thermische Desorption A einen stark erhöhten Gehalt der Probe an einwertigem Kupfer.

Zusammenfassend lassen die NO-Desorptionsprofile eine als Folge des Nickelzuschlages erschwerte Reoxidierbarkeit der reduzierten Probe erkennen, die sich unter anderem auch in einem deutlich erhöhten Gehalt der Probe an Cu^+ äußerte.

N_2O-Desorptionsprofile von 3Ni10CuAl/red: Abb. 21

Wie im Fall der NO-Desorptionsprofile fielen alle charakteristischen Strukturen gemäß Abb. 21 in die Bereiche I, II und IV:

TDS-Zyklus	Bereich I (RT-450 K)	Bereich II (450 K-550 K)	Bereich IV (630 K-730 K)
A	392 K	495 K	684 K
B	392 K	496 K	638 K
C	389 K	494 K	633 K
D	389 K	---	644 K
E	390 K	---	646 K

Gegenüber 10CuAl/red ließen sich besonders deutliche Unterschiede wieder am Desorptionsprofil A erkennen, so z.B. eine im Bereich I stark verminderte Intensität der N_2O-Desorption. Da bei der Reoxidation von Kupfer/Nickel-Legierungsteilchen an deren Oberfläche mit der Bildung von Cu_2O zu rechnen war (Lit. 158,160) und im Bereich II anhand der N_2O- (N_2-) Desorptionsprofile auch tatsächlich ein

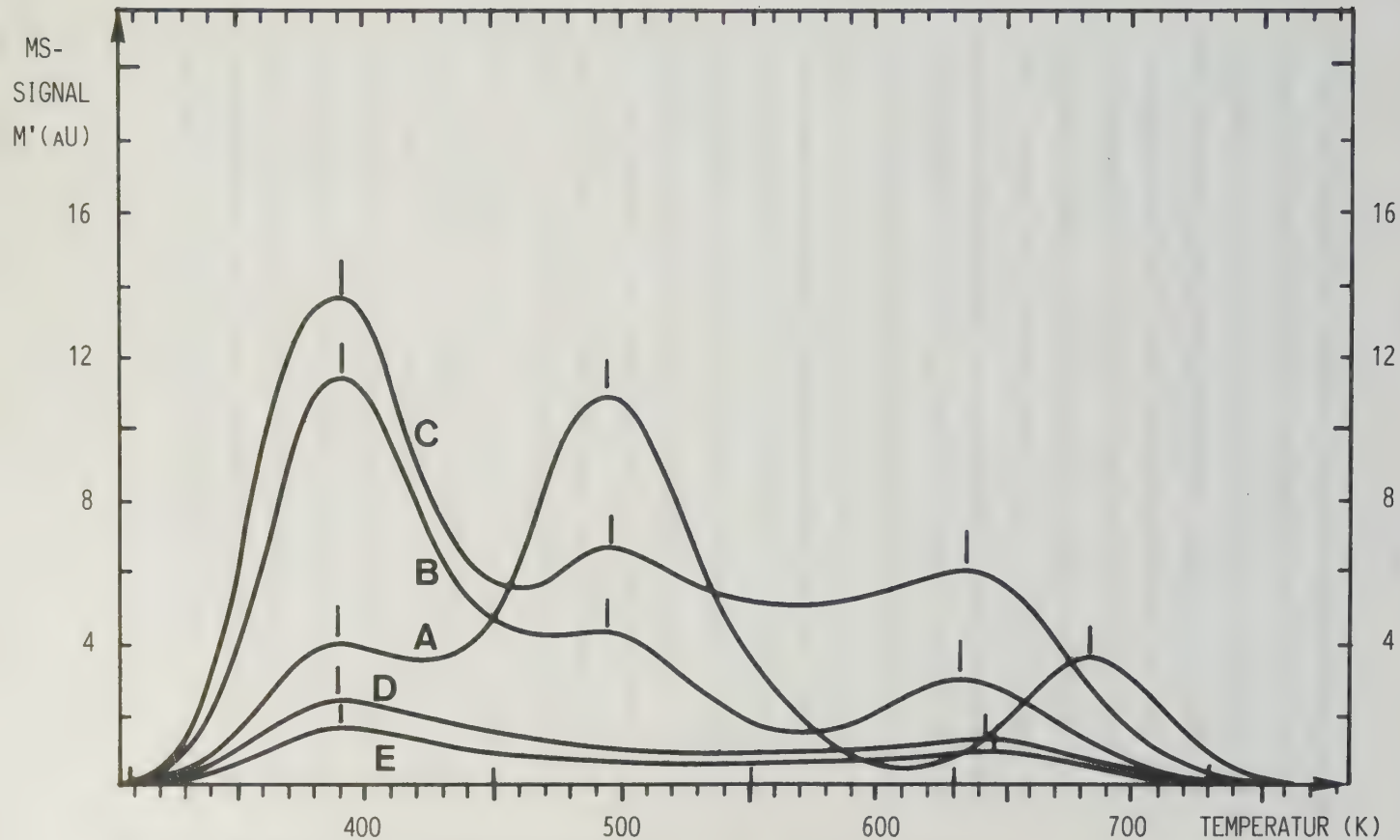


ABB. 21: 3NI10CUAL/RED: N_2O-DESORPTIONSPROFILE FÜR DIE TDS-ZYKLEN A-E

stark erhöhter Gehalt an Cu^+ gefunden wurde, ist es naheliegend, die relativ geringe Intensität des N_2O-Desorptionsprofils A mit einwertigem Kupfer in Verbindung zu bringen: Demnach wurde im Bereich I Cu^+ an der Oberfläche durch NO nur zum Teil abgebaut (Lit. 139) und erschwerte eine fortschreitende Volumenoxidation der Legierungsteilchen. Vermutlich wurde die Reoxidation der Kupfer/Nickel-Legierungsteilchen aber auch dadurch beeinflußt, daß Nickeloxid an der Oberfläche dieser Teilchen die Diffusion von elementarem Kupfer aus dem Innern der Kupfer/Nickel-Legierungsteilchen an deren Oberfläche behinderte (Lit. 160,162).

Der Bereich II zeigte für das N_2O-Desorptionsprofil A eine auffallend hohe Intensität, die in dieser Größe nur bei der 1. thermischen Desorption an 3Ni10CuAl/red beobachtet wurde. Diese ausgeprägte N_2O-Desorption läßt sich daher auf elementares Nickel in oberflächennahen Volumenbereichen der Legierungsteilchen zurückführen, das Cu^+ an der Oberfläche dieser Teilchen reduzierte (Lit. 160-164):

$$Cu_2O + Ni^0 \;==\; 2\,Cu^0 + NiO \qquad \text{(Gl.15)}$$

Diese Reduktion erfolgte bereits bei relativ niederen Temperaturen unterhalb 430 K (Lit. 160,161) und sorgte hinsichtlich der Reoxidierbarkeit der Legierungsteilchen für zwei charakteristische Aspekte. Zum einen wurde, solange elementares Nickel existierte, der Oxidationsgrad des Kup-

feranteils zugunsten des Nickelanteils herabgesetzt; zum anderen behinderte das dabei in oberflächennahen Bereichen entstandene Nickeloxid Diffusionsprozesse, die für die Volumenoxidation der Kupfer/Nickel-Legierungsteilchen von Bedeutung waren (Lit. 160, 162). Das gemäß Gl.15 im Bereich II gebildete elementare Kupfer wurde durch desorbierendes NO oxidiert und trug auf diese Weise zu der bemerkenswert hohen Desorptionsrate von N_2O im Bereich II mit bei. NO stammte im Bereich II vornehmlich aus dem Zerfall von Nitrokomplexen an der Oberfläche, Nitratokomplexe lieferten unterhalb 605 K hierzu noch keine Beiträge. Daß die Nitrokomplexe dabei offenbar rasch und quantitativ abgebaut wurden, läßt sich der N_2O-Desorption A im Bereich III entnehmen: Obwohl hier elementares Kupfer aus dem Zerfall von CuN-Komplexen bzw. aus der Reduktion von Cu^+ (Gl. 15) an der Oberfläche direkt zugänglich gewesen sein dürfte, zeigte die N_2O-Desorption A in III ein ausgeprägtes Minimum bei etwa 610 K (allerdings nur während der 1. thermischen Desorption). Offensichtlich stand also während der 1. thermischen Desorptionsphase im Bereich III kein NO mehr zur Verfügung um die Probe weiter zu reoxidieren. Erst oberhalb 640 K, also da, wo mit der Desorption von NO aus dem Zerfall von Nitratokomplexen zu rechnen war, weist im Bereich IV ein Maximum im Profil A auf die erneute Bildung von N_2O hin. Die im Bereich III gegenüber den Zyklen B und C geringe Desorptionsrate A ist Ausdruck dafür, daß diese Nitratokomplexe an der Oberfläche auch bei der 1. thermischen

Desorption existierten, allerdings in relativ geringer Konzentration. Vermutlich hing dies mit dem weitgehenden Abbau der Nitrokomplexe im Bereich II zusammen, wonach Nitratokomplexe im Verlauf der 1. thermischen Desorption nicht mehr neu aufgebaut werden konnten, sondern nur in derjenigen Konzentration vorlagen, die schon seit Ende der 1. Adsorptionsphase vorgegeben war.- Wie die relativ hohe Temperatur des Desorptionsmaximums von N_2O im Bereich IV zeigt, war die Reoxidierbarkeit der Legierungsteilchen zumindest während der 1. thermischen Desorption deutlich erschwert, entsprechend den bisherigen Bemerkungen vermutlich durch eingelagertes NiO in oberflächennahen Volumenbereichen (Lit. 160,162).

Die N_2O-Desorption der Zyklen B-E erfolgte prinzipiell in den gleichen Temperaturbereichen wie bereits während der 1. thermischen Desorptionsphase, im Unterschied hierzu jedoch mit einer anderen Intensitätsverteilung. Grundsätzlich gelten damit für die Interpretation der Desorptionsprofile B-E die gleichen Überlegungen, jedoch ergeben sich andere Verhältnisse hinsichtlich der Konzentrationen der Reaktionspartner. Dementsprechend zeigen die N_2O-Desorptionsprofile die Existenz von metallischen Kristallitkernen bis einschließlich der 3. thermischen Desorptionsphase an, gleichzeitig jedoch aber auch deren Abbau von Zyklus zu Zyklus. Solange metallische Kristallitkerne anwesend waren, kam es im Bereich I vermehrt zur Bildung von einwertigem Kupfer und im Bereich IV war (wie im Fall

der nickelfreien Probe) die verstärkte Reoxidation dieser Kristallitkerne deutlich zu beobachten.- Im Gegensatz zu 10CuAl/red scheinen auch noch beim 2. Zyklus CuN-Komplexe an der Oberfläche vorhanden gewesen zu sein: Der Zerfall dieser Komplexe wurde indirekt durch die Oxidation des dabei frei gewordenen elementaren Kupfers angezeigt und führte letztlich zu der relativ intensiven N_2O-Desorption B im Bereich III; diese zeigt auch, daß die Nitrokomplexe an der Oberfläche nur während der 1. thermischen Desorptionsphase in besonderem Maße zur Reoxidation der Probe verbraucht wurden. Wie bei 10CuAl/red wird die geringfügige N_2O-Desorption der Zyklen D und E auf die Oxidation von Cu^+ durch NO zurückgeführt. Im Bereich I handelte es sich hierbei vermutlich um Reste der ursprünglichen Kristallite, während im Bereich IV Cu^+ aus dem Zerfall von CuO hergerührt haben dürfte.

N_2-Desorptionsprofile von 3Ni10CuAl/red: Abb. 22

Wie Abb. 22 zeigt, lagen relevante Strukturen der N_2-Desorptionsprofile wiederum in den Temperaturbereichen I-IV

Zyklus	Bereich I RT-450 K	Bereich II 450 K-550 K	Bereich III 550 K-630 K	Bereich IV 630 K-730 K
A	388 K	505 K	569 K	733 K
B	388 K	505 K	559 K	---
C	386 K	521 K	---	---
D	386 K	---	---	---
E	388 K	---	---	---

Entsprechend der Desorption von NO und N_2O erfolgte auch die Desorption von N_2 grundsätzlich in den gleichen Temperaturbereichen wie im Fall von 10CuAl/red, weshalb sich die Vorstellungen übernehmen lassen, die anhand der nickelfreien Probe entwickelt worden waren. Besonders auffällige Unterschiede zeigten sich gegenüber 10CuAl/red erwartungsgemäß im Desorptionsprofil A, das in Abb. 22 mit einem 4 fach verkleinerten Ordinatenmaßstab dargestellt ist. Im folgenden wird daher bevorzugt die N_2-Desorption der 1. thermischen Desorptionsphase abgehandelt.

Gegenüber 10CuAl/red wurde während der 1. thermischen Desorption im Bereich I eine verminderte Desorption von N_2 gefunden. Im Fall der nickelfreien Probe war die N_2-

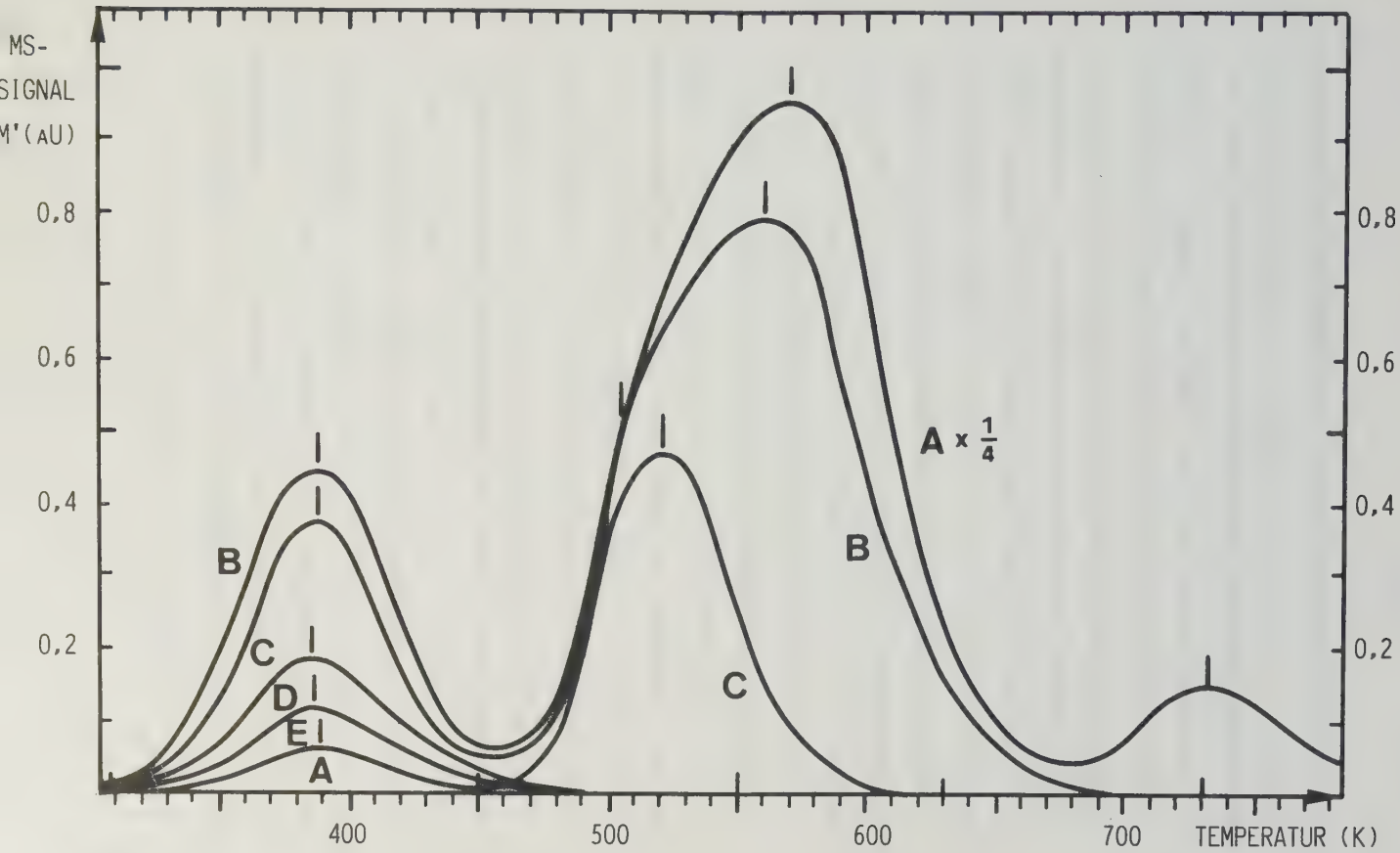


ABB. 22: 3NI10CUAL/RED: N_2-DESORPTIONSPROFILE FÜR DIE TDS-ZYKLEN A-E

Desorption im Bereich I auf die Reduktion von N_2O durch elementares Kupfer zurückgeführt worden, das aus dem Innern der metallischen Kristallitkerne an deren Oberfläche diffundiert war. Setzt man die Gültigkeit dieser Vorstellung auch für 3Ni10CuAl/red voraus, so scheint bei den Kupfer/Nickel-Legierungsteilchen der entsprechende Diffusionsprozeß sowohl durch einen erhöhten Gehalt an einwertigem Kupfer als auch durch Nickeloxid in oberflächennahen Bereichen erschwert worden zu sein (Lit. 160,162). Sehr wahrscheinlich spielte in diesem Zusammenhang aber auch die verminderte N_2O-Desorption im Bereich I eine wesentliche Rolle.

Im Bereich II zeigte das Profil A der N_2-Desorption eine deutlich ausgeprägte Schulter. Berücksichtigt man die in Ordinatenrichtung 4 fach gestauchte Darstellung dieses Profils, so weist im Bereich II neben der N_2O-Desorption demnach auch die gegenüber 10CuAl/red stark erhöhte N_2-Desorption auf einen erhöhten Gehalt an niedrig oxidiertem Kupfer und damit auf einen verringerten Oxidationsgrad des Kupferanteils der Probe hin: Allem Anschein nach wurde im Bereich II nicht nur einwertiges Kupfer verstärkt von N_2O oxidiert, sondern auch elementares Kupfer abgebaut, das gemäß Gl.15 oberhalb 430 K aus Cu^+ gebildet worden war (Lit. 160-164). Zum Teil ist die im Bereich II intensivierte N_2-Desorption durch die ebenfalls verstärkte N_2O-Desorption bedingt, jedoch scheint letztlich der erhöhte Anteil an Cu^+

die primäre Ursache für die vermehrte Desorption von N_2 im Bereich II gewesen zu sein.

Ein bemerkenswertes Charakteristikum der thermischen Desorption von N_2 ist die auffallend hohe Intensität des Profils A im Bereich III. Wie bei der nickelfreien Probe gezeigt worden war, ist diese Art der N_2-Desorption auf den Zerfall von CuN-Komplexen zurückzuführen (Lit. 132). Diese CuN-Komplexe waren zu Beginn der 1. Adsorptionsphase gebildet worden, im Fall von 3NiCuAl/red aber offensichtlich in wesentlich höherer Konzentration als bei 10CuAl/red. Da jedoch bei beiden Proben während der Adsorptionsphasen gleich viel NO angeboten worden war, deutet die große Zahl an CuN-Komplexen bei 3Ni10CuAl/red auf eine relativ große Dispersion der Kupfer/Nickel-Legierungsteilchen hin. Hierbei ist jedoch die hohe Präferenz von Nickel für Sauerstoff zu berücksichtigen, die ebenfalls die Ausbildung von CuN-Komplexen gefördert haben dürfte.

Neben der auffallend intensiven N_2-Desorption im Bereich III war die Desorption von N_2 oberhalb 700 K ein weiteres besonderes Merkmal des Profils A. Eine N_2-Desorption dieser Art wurde ausschließlich bei 3Ni10CuAl/red und auch hier nur im Verlauf der 1. thermischen Desorptionsphase beobachtet. CuN-Komplexe konnten hierfür nicht in Frage kommen, da sie bereits bei 630 K quantitativ abgebaut worden waren (Lit. 132). Andererseits war oberhalb 720 K auch eine Reduktion von N_2O auszuschließen, da dessen Desorption im wesentlichen auf die Bereiche I - IV beschränkt blieb.

Dies bedeutet, daß N_2 offenbar unabhängig von N_2O gebildet wurde und es ist naheliegend, hierfür den Zerfall von Komplexen der Form NiN verantwortlich zu machen, zumal ein solcher erst oberhalb 690 K zu erwarten war (Lit. 132):

$$2\ NiN \ == \ 2\ Ni^0 + (N_2)gas \qquad (Gl.16)$$

Der Zerfall der NiN-Komplexe führte demnach bei hohen Temperaturen zur Bildung von elementarem Nickel, was einen bemerkenswerten Abbau der äußeren Oxidschicht um die Kristallitkerne zur Folge hatte: Gemäß Gl.15 ist davon auszugehen, daß dieses elementare Nickel einwertiges Kupfer reduzierte, das seinerseits entsprechend Gl.10 oberhalb 570 K aus CuO gebildet worden war (Lit. 141,142). (Beiträge aus dem Zerfall von CuO (Lit. 155) spielten bei der 1. thermischen Desorption vermutlich noch keine nennenswerte Rolle). Allem Anschein nach war aber für eine quantitative Oxidation des durch den Zerfall von NiN-Komplexen gebildeten elementaren Kupfers nicht genügend NO vorhanden, was einerseits durch die fehlende N_2O-Desorption oberhalb 720 K belegt wird (Abb. 21), andererseits die N_2-Evolution zu Beginn der 2. Adsorptionsphase erklärt.

Auch die Desorptionsprofile B-E von N_2 weisen in ihrer Gesamtheit auf eine, infolge des Nickelzuschlages erschwerte Reoxidierbarkeit von 3Ni10CuAl/red hin: Zwischen den N_2-Desorptionsprofilen B-E von 3Ni10CuAl/red und den Profilen A-D von 10CuAl/red bestanden in dieser Reihenfolge

weitgehende Übereinstimmungen, wie sie schon im Fall der NO- und der N_2O-Desorption zu beobachten gewesen waren. Im einzelnen ergaben sich dann aus den N_2-Desorptionsprofilen prinzipiell auch die gleichen Schlußfolgerungen wie schon bei der Interpretation der N_2O-Desorptionsprofile: Demnach existierten metallische Kristallitkerne bis einschließlich der 3. thermischen Desorptionsphase und wurden von Zyklus zu Zyklus zunehmend reoxidiert.- Im Gegensatz zu 10CuAl/red wurde bei 3Ni10CuAl/red aber auch in der 2. thermischen Desorptionsphase noch der Zerfall von CuN-Komplexen registriert und diese anhand der N_2-Desorption im Bereich III eindeutig identifiziert. Die Tatsache, daß oberhalb 690 K eine Desorption von N_2 nur beim 1. Zyklus zu beobachten war, weist darauf hin, daß Nickel rasch und quantitativ oxidiert, sowie in Volumbereiche der Kupfer/Nickel-Legierungsteilchen eingelagert wurde.

Zusammenfassend läßt sich anhand der N_2-Desorptionsprofile hinsichtlich der spezifischen Wirkung des Nickelzuschlages feststellen, daß dieser während der 1. Adsorptionsphase die Ausbildung von CuN-Komplexen förderte und zur Entstehung von Komplexen der Form NiN führte. Zusammen mit der gegenüber 10CuAl/red deutlich erhöhten N_2-Evolution bedeutet dies eine bemerkenswert starke Intensivierung der Dissoziation von NO während der 1. Adsorptionsphase. Ferner erniedrigte der Nickelzuschlag den Oxidationsgrad des Kupferanteils der Probe, was sich in den Bereichen I und II der thermischen Desorption unter anderem in einem erhöhten

Gehalt an einwertigem Kupfer äußerte; eine infolge des Nickelzuschlages zusätzliche Herabsetzung des Oxidationsgrades des Kupferanteils wurde auch bei Temperaturen über 690 K beobachtet und war letztlich auf den Zerfall von NiN-Komplexen zurückzuführen.

O_2-Desorptionsprofile von 3Ni10CuAlred: Abb. 17

Im Fall von 3Ni10CuAl/red war, wie schon bei 10CuAl/red, eine Desorption von O_2 erst bei der 5.thermischen Desorption festzustellen. Da das Desorptionsprofil hinsichtlich seiner Lage kaum von demjenigen der Probe 10CuAl/red abwich (Desorptionsmaximum in beiden Fällen bei etwa 385 K), wurde es gestrichelt mit in die Abb. 17 aufgenommen. Unterschiede in der thermischen Desorption von O_2 existierten hinsichtlich der relativen Intensität der Desorption, die bei 3Ni10CuAl/red nur etwa 1/3 mal so groß war. Wie im Fall der nickelfreien Probe wird auch bei 3Ni10CuAl/red gefolgert, daß der desorbierte Sauerstoff aus dem Zerfall von Nitratokomplexen an der Oberfläche stammte.

c) Zusammenfassung aller wesentlichen Wirkungen des Nickelzuschlages in 3Ni10CuAl/red.

Die Wirkung des Nickelzuschlages in 3Ni10CuAl/red beruhte letztlich auf denjenigen Eigenschaften, die Nickel gegenüber Kupfer auszeichneten. Im vorliegenden Fall waren dies eine höhere Präferenz des elementaren Nickels gegenüber Sauerstoff, sowie eine größere Neigung in Volumenbereiche der Kupfer/Nickel-Legierungsteilchen eingelagert zu werden. Beide Eigenschaften führten besonders während des ersten Zyklus gegenüber der nickelfreien Probe zu bemerkenswerten Unterschieden. Die Wirkung des Nickelzuschlages in 3Ni10CuAl/red läßt sich daher am besten anhand der 1. Adsorptions- und thermischen Desorptionsphase beschreiben:

Im einzelnen wurden folgende Auswirkungen des Nickelzuschlages in 3Ni10CuAl/red gefunden:

1) Zu Beginn der 1. Adsorptionsphase war der Kupferanteil der Probe quantitativ, der Nickelanteil dagegen nur partiell reduziert; dementsprechend war elementares Nickel nicht separat, sondern stets in Verbindung mit metallischem Kupfer anzutreffen: Neben reinen Kupferkristalliten existierten Legierungsteilchen von Kupfer und Nickel, an deren Oberfläche die Konzentration von Kupfer gegenüber den Volumenbereichen deutlich erhöht war. Hinsichtlich dieser Kupfer/Nickel-Legie-

rungsteilchen war mit einer gegenüber den reinen Kupferkristalliten größeren Dispersion zu rechnen.

2) Zu Beginn der NO-Adsorption kam es als Folge des Nickelzuschlages zu einer intensivierten Dissoziation von NO. Der dabei gebildete Sauerstoff wurde bevorzugt von elementarem Nickel gebunden und auf diese Weise einerseits die Reoxidation des Kupferanteils der Probe verzögert, andererseits die Ausbildung von CuN-Komplexen gefördert. Während der 1. Adorptionsphase kam es ferner zur Entstehung von Komplexen der Form NiN, denen infolge ihrer hohen thermischen Stabilität eine besondere Bedeutung bei der nachfolgenden thermischen Desorption zukam.

3) Im Verlauf der thermischen Desorptionsphase desorbierte irreversibel adsorbiertes NO in 3 unterschiedlichen Temperaturintervallen und diente nachfolgend zur weiteren Reoxidation der Kupferkristallite bzw. Kupfer/Nickel-Legierungsteilchen. Dabei erwies sich die Reoxidierbarkeit des Kupferanteils von 3Ni10CuAl/red besonders während der 1. thermischen Desorption in allen Temperaturbereichen stets als erschwert.

Gründe für diese eingeschränkte Reoxidierbarkeit waren:

a) unterhalb 430 K:

a_1) eine Behinderung von reoxidierenden Diffusionsprozessen durch Nickeloxid und durch einwertiges Kupfer

a_2) eine Reduktion von Cu^+ durch elementares Nickel

b) zwischen 530 K und 630 K:

der Zerfall von CuN-Komplexen, die gegenüber der nickelfreien Probe wesentlich zahlreicher waren.

c) oberhalb 690 K:

die erneute Bildung von elementarem Kupfer dadurch, daß elementares Nickel aus dem Zerfall von NiN-Komplexen Kupferoxid reduzierte.

Der charakteristische Einfluß des Nickelzuschlages hinsichtlich der Reoxidation von 3Ni10CuAl/red durch TDS-Zyklen mit NO ist letztlich also zum einen in einer relativ großen Dispersion der Kupfer/Nickel-Legierungsteilchen zu sehen sowie darin, daß elementares Nickel die Reoxidation dieser Teilchen erschwerte. Eine solche behinderte Reoxidation zeigte sich nicht nur während der Adsorptionsphase sondern auch in allen Temperaturbereichen der thermischen Desorption und führte stets zu einem erhöhten Gehalt der Probe an einwertigem Kupfer.

III.) TDS-EXPERIMENTE MIT CO ALS ADSORPTIV

Vorbemerkung

Alle TDS-Experimente mit CO als Adsorptivgas wurden unter den gleichen Bedingungen durchgeführt wie bei NO, insbesondere betrug der Partialdruck der Adsorptivgase in beiden Fällen 25 kPa (ca.190 Torr). Ausgehend vom oxidierten bzw. reduzierten Zustand wurden die Proben 5 zusammenhängenden TDS-Zyklen mit CO unterworfen, die im folgenden wieder mit A,B,C,D,E durchnummeriert werden sollen.

Gegenüber den TDS-Zyklen mit NO zeigte es sich, daß die Meßergebnisse auch quantitativ beschrieben werden konnten und zwar sowohl für die Adsorptions- als auch für die thermischen Desorptionsphasen.- Im Verlauf der Adsorptions- bzw. isothermen Desorptionsphasen A-E war neben dem Adsorptivgas und dem Luftuntergrund zu keinem Zeitpunkt die Bildung von Evolutionsprodukten zu beobachten. Demzufolge beschrieb das Signal des Wärmeleitfähigkeitsdetektors (WL) einzig und allein den Partialdruck des Adsorptivgases CO, weshalb für jeden Zyklus der jeweilige, irreversibel adsorbierte Anteil von CO durch das Verfahren der Frontalanalyse bestimmt werden konnte (Lit. 107). Da sich das Signal des Wärmeleitfähigkeitsdetektors (WL) zudem in Einheiten des

Partialdrucks eichen ließ war es möglich, den Anteil der ingesamt irreversibel adsorbierten CO-Moleküle zu berechnen. Dieser Anteil soll im weiteren auch als "COirr" bezeichnet werden. Gezwungenermaßen erforderte die Methode der Frontalanalyse die mehrfache Ausmessung von zum Teil "problematisch" zu bestimmenden Flächen (Lit. 107), was für den irreversibel adsorbierten Anteil letztlich zu einem vergleichsweise großen Fehler zwischen 10 % und 15 % führte. Aus diesem Grund dürfen Aussagen, die aus der Frontalanalyse gewonnen wurden nicht überbewertet werden, sondern sind vielmehr hinsichtlich ihrer qualitativen und tendenziellen Natur zu betrachten. Soweit ein Vergleich mit gravimetrischen Messungen möglich war, ergaben sich jedoch gute Übereinstimmungen zwischen diesen beiden Methoden.

Gegenüber den NO-Zyklen war eine Interpretation in quantitativer Hinsicht auch für die thermischen Desorptionsphasen möglich: Da einerseits als Desorptionsprodukte nur CO und CO_2 registriert wurden, andererseits die Wechselwirkung dieser beiden Gase innerhalb der Apparatur bestimmt werden konnte, ließen sich die Desorptionsraten von CO und CO_2 in Einheiten des Partialdrucks umrechnen (siehe apparativer Teil). Hierdurch eröffnete sich für jeden Zyklus die Möglichkeit, den jeweiligen irreversibel adsorbierten Anteil COirr direkt mit der Menge der Desorptionsprodukte CO und CO_2 zu vergleichen. Im weiteren sollen die insgesamt desorbierten Mengen von CO und CO_2 mit COirr(1)

bezeichnet werden. (Wie sich letztlich herausstellte, war COirr(1) innerhalb der Fehlergrenzen stets konstant).

A) ADSORPTION VON CO UND THERMISCHE DESORPTION AM TRÄGERMATERIAL (Tab. 8)

Unabhängig vom Ausgangszustand konnten Desorptionsprodukte im Fall des Trägermaterials bei keiner der 5 TDS-Zyklen mit CO nachgewiesen werden. Andererseits zeigten jedoch mehrfach durchgeführte Frontalanalysen, daß CO dennoch irreversibel adsorbiert wurde, allem Anschein nach aber in Form von Oberflächenspezies, die bis über 780 K hinaus stabil waren. Die irreversibel adsorbierte Menge CO betrug für den oxidierten Ausgangszustand etwa $1,2 \times 10^{17}$ Moleküle CO pro m^2 Oberfläche und war damit kleiner als für den reduzierten Ausgangszustand (ca.$1,5 \times 10^{17}/m^2$). Dieser Umstand ist sehr wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß infolge des Reduktionsprozesses Hydroxylgruppen von der Oberfläche entfernt und dadurch zusätzlich neue Adsorptionszentren zugänglich gemacht worden waren. Ausgehend vom oxidierten Zustand zeigte es sich, daß bis zum 5. Zyklus die irreversibel adsorbierte Menge CO auf das etwa 2,5-fache zunahm, während sich im Fall des reduzierten Ausgangszustandes eine Abnahme andeutete. Es ist daher zu vermuten, daß im Fall des Trägermaterials die TDS-Zyklen

mit CO zwar zum Aufbau von thermisch stabilen Oberflächenspezies (Lit. 165,166) führten, hierbei aber auch Sauerstoff bzw. Hydroxylgruppen von der Oberfläche benötigt wurden (Lit. 167). Dieses Verhalten des Trägermaterials weist darauf hin, daß auch für die kupferhaltigen Proben mit einer irreversiblen Adsorption von CO an der Trägeroberfläche zu rechnen war, von dieser Seite her aber im Ablauf der thermischen Desorptionsphasen keinerlei Beiträge zu den Desorptionsprodukten zu erwarten waren. Ein solcher Anteil der irreversibel adsorbierten Menge COirr, der am Trägermaterial gebunden und bis 780 K nicht zu desorbieren war, wurde bei den kupferhaltigen Proben auch tatsächlich gefunden und soll im weiteren mit COirr(2) bezeichnet werden.

Zusammenfassend ergeben sich damit für die Aluminate die folgenden 3 Definitionen:

COirr: = insgesamte, irreversibel adsorbierte Menge CO
COirr(1): = Anteil von COirr, bis 780 K desorbierbar
COirr(2): = Anteil von COirr, bis 780 K nicht desorbierbar.
(Trivialerweise gilt damit für jeden Zyklus der Zusammenhang: COirr = COirr(1) + COirr(2).)

Die Methode der thermischen Desorptionssektroskopie erlaubt es nicht, die Struktur von adsorbierten Oberflächenspezies in einem Sinne abzuleiten, wie es beispielsweise die Infrarotspektroskopie ermöglicht. Da trotzdem Zu-

ordnungen zwischen Oberflächenspezies und Desorptionsprodukten einerseits, wie auch zwischen Desorptionsbereichen andererseits getroffen werden sollten erschien es sinnvoll, zunächst alle infrarotspektroskopisch gefundenden Oberflächenspezies in Form einer Tabelle zusammenzufassen. Demzufolge führte die Adsorption von CO bei 360 K an den kupferhaltigen Proben sowohl zu koordinativ gebundenem CO als auch, je nach Probenzustand, zum Aufbau mehrerer Oberflächenspezies (Lit. 16), deren mnemonische Abkürzungen am Ende der folgenden Tabelle definiert sind.

Probe	CO koordinativ an			Oberflächenkomplexe				
	Cu^+	Cu^0	CuNi	BK	ukK	1zK	2zK	Kbx
Träger/ox,red							X	X
10CuAl/ox	X			X		X		X
red		X						
3Ni10CuAl/ox	X			X	X			X
red		X	X					

Tab. 8: Oberflächenspezies nach CO-Adsorption bei RT (Lit. 16)

Kennzeichnungen: X: Spezies wurde infrarotspektroskopisch nachgewiesen

BK: Bikarbonat

ukK: unkoordiniertes Karbonat

Kbx: Karboxylat

1zK: einzähniges Karbonat

2zK: zweizähniges Karbonat

B) ADSORPTION VON CO UND THERMISCHE DESORPTION AN DEN OXIDIERTEN PROBEN

1) Kupferaluminat: 10CuAl/ox

a) Adsorptionsphasen mit CO an 10CuAl/ox. (Abb. 23 a)

Nach dem Formierungsprozeß in Sauerstoff ließ sich die Probe 10CuAl/ox am ehesten als ein sogenannter "Oberflächenspinell" (Lit. 9-15) beschreiben, bei dem ionische Cu^{2+}-Adsorptionszentren in der Oberfläche das Verhalten der Probe bei TDS-Zyklen mit CO maßgeblich mitbestimmten.

Wie bereits erwähnt, wurden bei keiner der 5 Adsorptionsphasen Evolutionsprodukte beobachtet, insbesondere war bis zu Beginn der thermischen Desorptionsphasen kein CO_2 in der Gasphase festzustellen. Andererseits ließen TDS-Experimente mit CO_2 zuverlässig die Adsorption von CO_2 an der Probe erkennen, weshalb angenommen wird, daß CO zu Beginn der thermischen Desorptionsphasen teils koordinativ (Lit. 169), teils in Form von Oberflächenkomplexen wie Bikarbonaten, Karbonaten und Karboxylaten adsorbiert war (Lit. 134,168). Gegenüber dem koordinativ adsorbierten CO sollte die Konzentration der Oberflächenkomplexe zu Beginn der thermischen Desorptionsphase jedoch vergleichsweise gering gewesen sein (Lit. 169).

In Abb. 23 a ist für jede der 5 Adsorptionsphasen A-E die Anzahl der pro m^2 Oberfläche irreversibel adsorbierten CO-Moleküle eingezeichnet (Kurve a). Demzufolge wurde für den 1. Zyklus ein Wert von etwa 5×10^{17} CO-Moleküle pro m^2 Oberfläche gefunden, der bis zum 5. Zyklus allerdings rasch und stetig auf ca. $7 \times 10^{17}/m^2$ anstieg. Von Zyklus zu Zyklus wurden also neue, zusätzliche Adsorptionszentren ausgebildet, was größtenteils während der thermischen Desorptionsphasen geschehen sein dürfte (Lit. 169). Wie Abb. 23 a ferner zu entnehmen ist, nahm die CO-Adsorptionskapazität von Zyklus zu Zyklus insgesamt gesehen zwar stark zu, diese Zunahme erwies sich aber umso kleiner, je mehr Zyklen dem betreffenden Zyklus schon vorausgegangen waren. Da mit jedem Zyklus während der thermischen Desorptionsphasen Sauerstoff von der Oberfläche in Form von CO_2 entfernt wurde (siehe Abb. 25), scheint die Ausbildung der Oberflächenspezies umso schwerer erfolgt zu sein, je weniger Sauerstoff an der Probenoberfläche anzutreffen war: Offenbar existierte ein direkter Zusammenhang zwischen der Entstehung der Oberflächenspezies und der Oberflächenkonzentration an Sauerstoff.

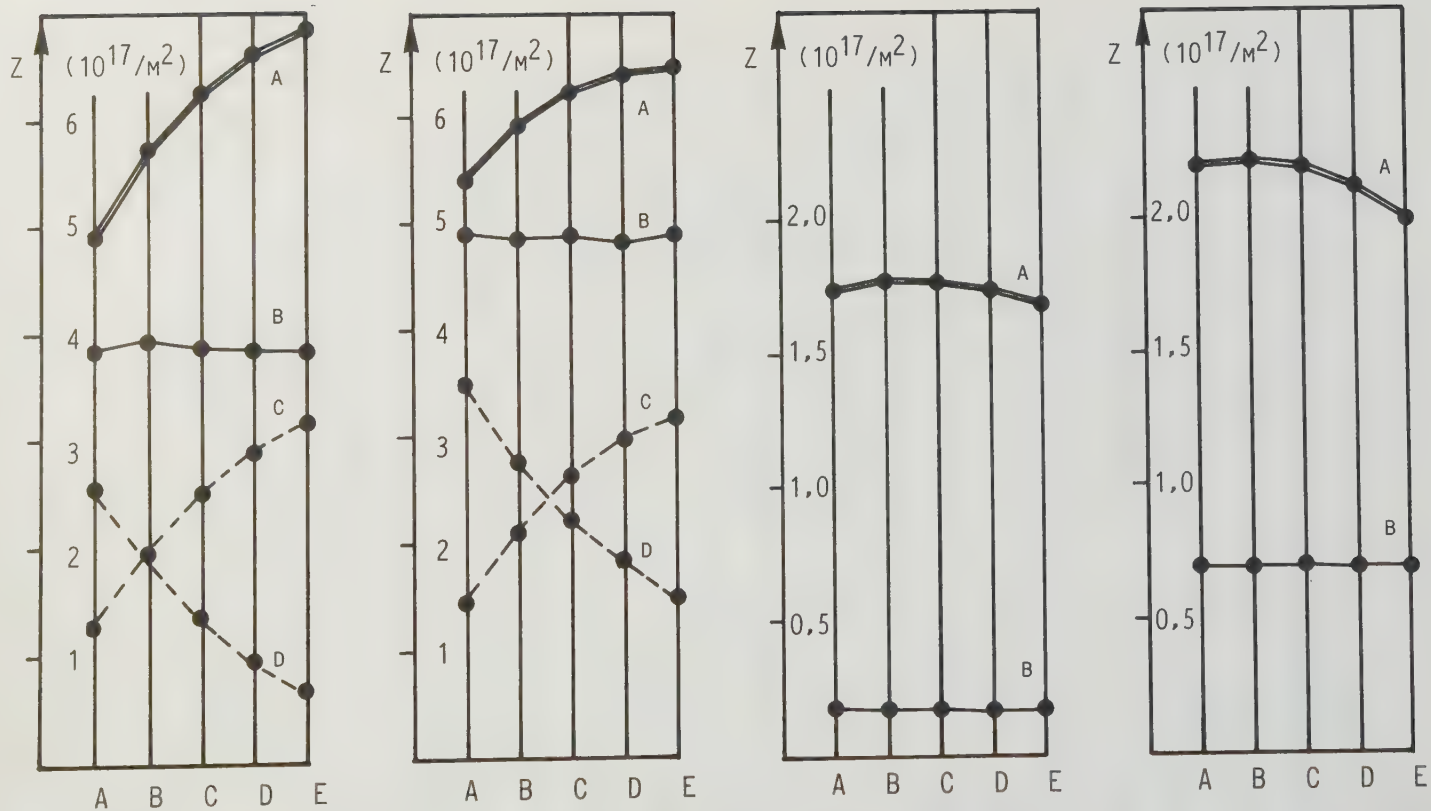


ABB. 23: 23 A: 10CuAl/ox 23 B: 3Ni10CuAl/ox 23 C: 10CuAl/red 23 D: 3Ni10CuAl/red

GEGENÜBERSTELLUNG DER IRREVERSIBEL ADSORBIERTEN MENGEN AN . . . . . CO (= COIRR) . . . . . A):

UND DER THERMISCH DESORBIERTEN MENGEN AN . . . . . 1) CO + CO_2 (= COIRR(1)) . B):

2) CO (C) BZW. CO_2 (D):

[illegible] Z. ABSZISSE: ZYKLUS A-E)

b) Thermische Desorption von CO und CO_2 an 10CuAl/ox.

CO-Desorptionsprofile von 10CuAl/ox: Abb. 24

Alle 5 thermischen Desorptionsphasen A-E zeigten im Temperaturbereich zwischen RT und 600 K eine relativ intensive Desorption von CO, wobei sich die zugehörigen Desorptionsprofile hinsichtlich ihrer Form bemerkenswert wenig voneinander unterschieden: Laut Abb. 24 besaßen sie alle bei etwa 400 K bis 410 K ein absolutes Maximum und zeichneten sich bis ungefähr 600 K durch einen breiten, asymmetrischen Abfall aus. Es ist anzunehmen, daß diese Desorption von CO auf koordinativ gebundenes CO zurückzuführen war, das in Form der Spezies CO-Cu^+ infrarotspektroskopisch nachgewiesen worden war (Lit.134,168). Andere Ursachen für die Desorption von CO sind mit hoher Wahrscheinlichkeit auszuschließen: Weder führte der Zerfall von Bikarbonaten bzw. Karbonaten an der Oberfläche zur Entstehung von CO (Lit. 16,172-174), noch kamen Karboxylate hierfür in Frage (Lit.166,175). Desgleichen schieden sehr wahrscheinlich auch Beiträge aus die auf Cu^{2+}-Zentren zurückzuführen waren, da CO an Cu^{2+}-Zentren nur sehr schwach adsorbiert (Lit. 134,176) und bereits bei RT abgepumpt werden kann (Lit. 170). Untermauert wird diese Vorstellung dadurch, daß die Intensitäten der CO-Desorptionsprofile von Zyklus zu Zyklus zunahmen und sich die Strukturen dieser Profile als weitgehend temperaturunabhängig erwiesen. Wenn Cu^{2+}-Zentren

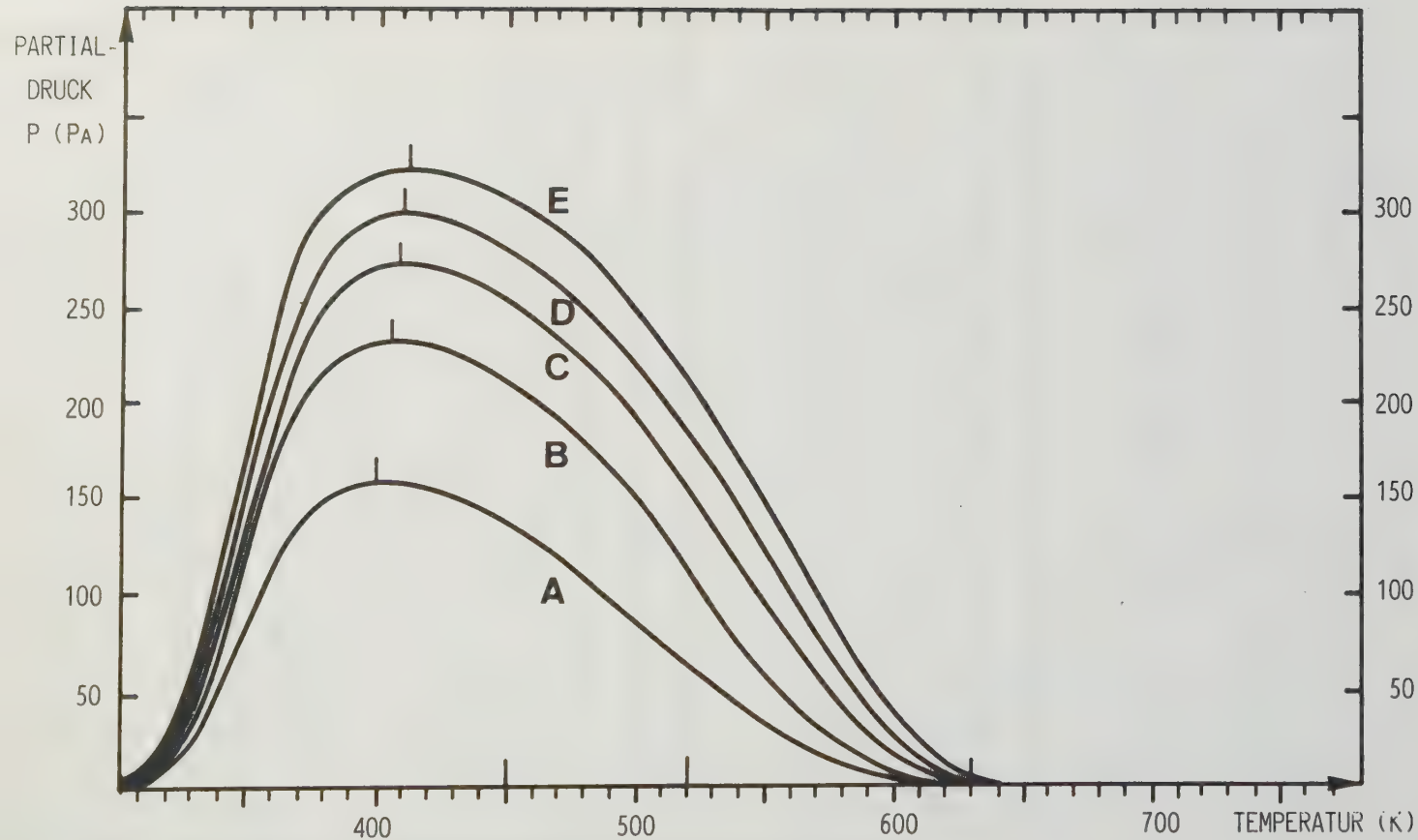


ABB. 24: 10CUAL/OX: CO-DESORPTIONSPROFILE FÜR DIE TDS-ZYKLEN A-E

maßgeblich an der Desorption von CO beteiligt gewesen wären, hätten sich mit zunehmender Reduktion dieser Zentren systematische Änderungen in den Desorptionsprofilen zeigen müssen und die Intensitäten dieser Profile hätten zumindest in denjenigen Temperaturbereichen zurückgehen müssen, in denen CO aus der angenommenen Spezies $CO\text{-}Cu^{2+}$ desorbierte. Statt dessen wurde eine umso intensivere Desorption von CO beobachtet, je stärker die Oberfläche reduziert war. Dieser Anstieg erfolgte andererseits jedoch nicht uneingeschränkt, sondern wurde von Zyklus zu Zyklus immer geringer, wobei gleichzeitig auch die desobierte Menge an CO_2 stetig zurückging. Da die Desorption von CO_2 letztlich einer Entfernung von Oberflächensauerstoff gleichkam, verlief die Reduktion der Oberfläche und damit die Ausbildung neuer Cu^+-Zentren umso leichter, je mehr Sauerstoff zu Beginn eines Zyklus an der Oberfläche vorhanden war (vgl. Abb. 23 a, Kurven c und d).

Die Asymmetrie der CO-Desorptionsprofile in Abb. 24 deutet auf 2 Bindungszustände für CO hin, die durch die Hauptmaxima bei etwa 400 K bis 410 K sowie durch die Schultern zwischen 460 K und 500 K repräsentiert werden. Zweierlei Bindungszustände von CO an einwertigem Kupfer waren bei der Adsorption von CO an geträgerten, kupferhaltigen Katalysatoren schon mehrfach beobachtet worden (Lit. 134, 170,176). Zur Erklärung wurde stets auf unterschiedliche Koordinationssphären verwiesen (Lit. 170,176) bzw. auf Cu^+-Zentren, die isoliert voneinander waren oder in enger

Nachbarschaft zueinander vorlagen (Lit. 134,176). Mit den zur Verfügung stehenden Meßergebnissen ist es jedoch nicht möglich, zwischen diesen beiden Alternativen zu entscheiden, zumal möglicherweise auch mit Einflüssen von metallischem Kupfer her zu gerechnet werden mußte, das durch Reduktion von einwertigem Kupfer gebildet worden war (Lit. 177,178).

CO_2-Desorptionsprofile von 10CuAl/ox: Abb. 25

Wie Abb.25 zu entnehmen ist, erfolgte eine Desorption von CO_2 während sämtlicher thermischer Desorptionsphasen bis zur Maximaltemperatur von 780 K, setzte aber mit zunehmendem Reduktionsgrad der Oberfläche immer später ein und nahm gleichzeitig im gesamten Desorptionsbereich von Zyklus zu Zyklus kontinuierlich ab. Die Tatsache der CO_2-Desorption an sich, zeigte zunächst, daß von Zyklus zu Zyklus Sauerstoff von der Probenoberfläche in Form von CO_2 entfernt, die Oberfläche also zunehmend reduziert wurde. Für keinen der Zyklen A-D war diese Art der Oberflächenreduktion allerdings quantitativ, da in den jeweils nachfolgenden thermischen Desorptionsphasen immer noch die Desorption von CO_2 zu beobachten war. Es ist anzunehmen, daß der Oberflächenreduktionsprozeß auch nach dem 5.Zyklus noch nicht abgeschlossen war, worauf beispielsweise die Kurven c und d in Abb. 23 a hindeuten. Da gasförmiges CO_2 als Reduktionsprodukt bei keiner der Adsorptionsphasen A-E zu beob-

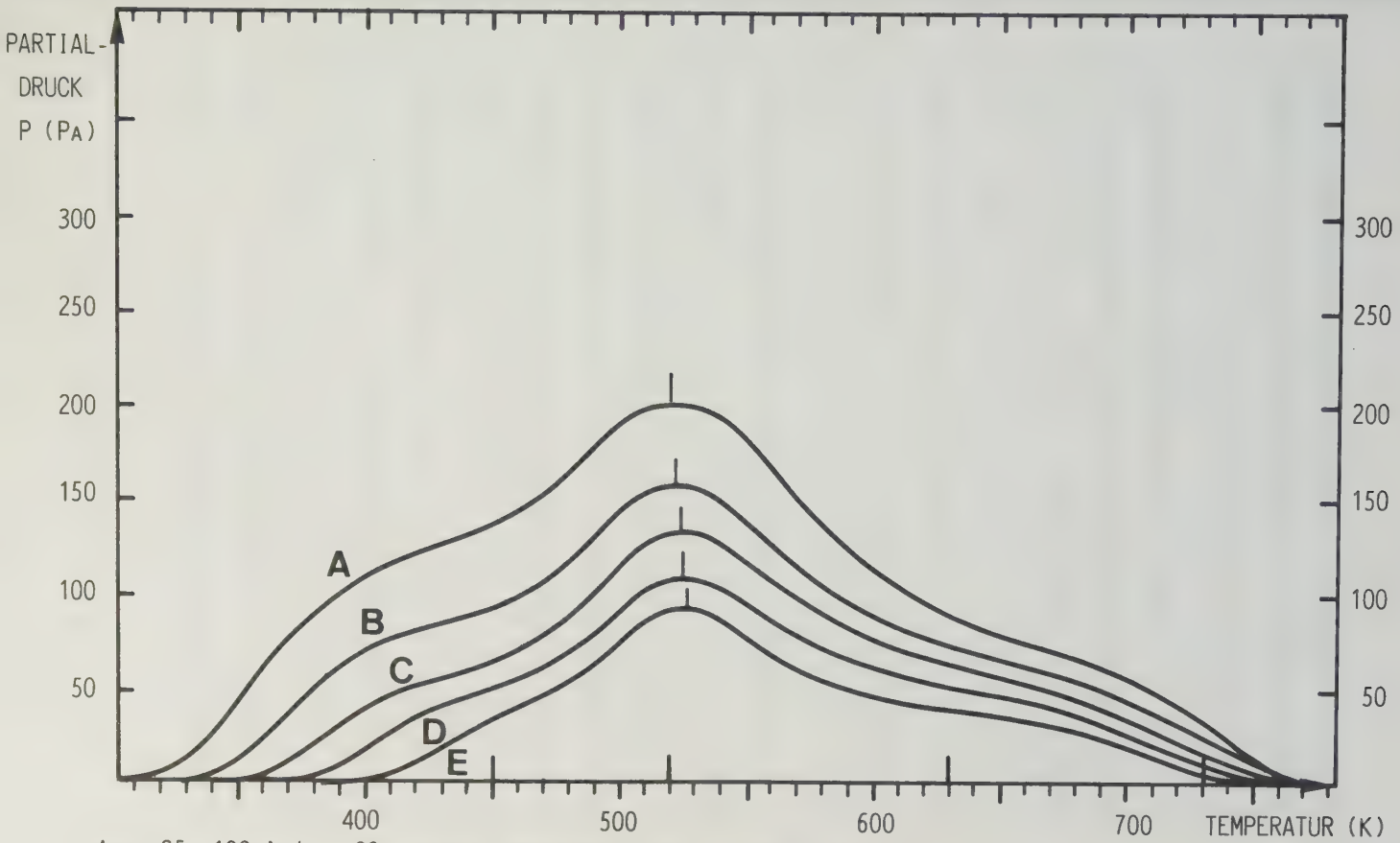


ABB. 25: 10CUAL/OX: CO_2-DESORPTIONSPROFILE FÜR DIE TDS-ZYKLEN A-E

achten war, mußte mit einem Aufbau von sauerstoffreichen Oberflächenkomplexen bereits während der Adsorptionsphasen gerechnet werden.

Für die weitere Interpretation der CO_2-Desorptionsprofile ist es sinnvoll, das gesamte Desorptionsintervall von RT bis 780 K in die 4 Teilbereiche I, IIa, IIIa und IV zu unterteilen:

Bereich	I	IIa	IIIa	IV
Temperatur-Intervall (K)	RT-450	450-520	520-630	630-730

Im Bereich IV war bei allen thermischen Desorptionsphasen eine deutliche Desorption von CO_2 zu beobachten, obwohl die Desorption von CO laut Abb. 24 oberhalb 600 K bereits abgeschlossen war (Lit. 168). Es müssen daher während der TDS-Zyklen Reservoire geschaffen worden sein, die zumindest im Bereich IV die Desorption von CO_2 verursachten. Einen weiteren Hinweis für diese Vermutung lieferte die Tatsache, daß hinsichtlich der Form der Desorptionsprofile von CO und von CO_2 kaum Übereinstimmungen festzustellen waren. Allem Anschein nach wurden also Oberflächenkomplexe aufgebaut, deren Zerfall weitgehend unabhängig von der CO-Desorption erfolgte und der letztlich zur Desorption von CO_2 führte. Im Fall der Probe 10CuAl/ox kamen als solche Oberflächenkomplexe gemäß Tab. 8 Bikarbonate, einzähnige

Karbonate sowie Karboxylate in Frage. Im weiteren soll eine Zuordnung zwischen der CO_2-Desorption und der Zerfallstemperatur dieser Oberflächenkomplexe getroffen werden.

Anhand der nieder- bzw. hochenergetischen Schultern in den Bereichen I bzw. IV sowie der intensiven Hauptmaxima der CO_2-Desorptionsprofile von Abb. 25 lassen sich 3 Arten von Oberflächenkomplexen als Ursache vermuten; die relativ schwach ausgeprägten Schultern zeigen jedoch gleichzeitig, daß sich die 3 entsprechenden Bindungszustände energetisch stark überlappten. Für die Desorption von CO_2 bedeutet dies, daß insbesondere diejenigen Spezies, die bei etwa 520 K die Hauptmaxima verursachten, auch Beiträge zur CO_2-Desorption in den Bereichen IIa und IIIa lieferten.

Von den 3 in Frage kommenden Oberflächenspezies sind Oberflächenkarboxylate thermisch am stabilsten (Lit. 165, 166) und dürften daher die Schultern im Bereich IV verursacht haben. Eine Bestätigung dieser Vermutung ergab sich anhand einer Probe (10NiAl), die in oberflächennahen Bereichen statt Kupfer ausschließlich Nickel enthielt: Die spezifische Eigenschaft dieser speziellen Probe lag darin, daß infrarotspektroskopisch außer Karboxylatspezies keine anderen Oberflächenkomplexe nachweisbar waren, insbesondere fehlten Bikarbonate und Karbonate an der Probenoberfläche (Lit.16). Dies zeigte sich auch in den TDS-Experimenten mit CO, wo (ausgehend vom oxidierten Zustand) einzig und allein im Bereich IV eine Desorption von CO_2 festzustellen war, während sie bis etwa 630 K völlig fehlte.- Für 10CuAl/ox

war die CO_2-Desorption im Bereich IV demnach sehr wahrscheinlich durch den Zerfall von Karboxylatkomplexen verursacht, die zudem an Kupferzentren in der Oberfläche gebunden gewesen sein mußten, da im Fall des reinen Trägermaterials bis 780 K keinerlei Desorptionsprodukte gefunden worden waren.

Gegenüber den Karboxylat- und Karbonatkomplexen an der Oberfläche zerfielen die Bikarbonatspezies bei geringeren Temperaturen (Lit. 125,165-167) und stellen daher in den CO_2-Desorptionsprofilen mit hoher Wahrscheinlichkeit die Ursache für die Schultern im Bereich I dar. Oberflächenbikarbonate erwiesen sich nach Tab. 8 als charakteristisch für weitgehend oxidierte Oberflächen, was den besonders raschen Rückgang der CO_2-Desorptionsraten im Bereich I mit zunehmendem Reduktionsgrad erklären dürfte.

Ordnet man in der eben beschriebenen Weise die nieder- bzw. hochenergetischen Schultern Bikarbonat- bzw. Karboxylatspezies an der Oberfläche zu, so müssen die breiten Hauptmaxima der CO_2-Desorptionsprofile im Bereich IIa sowie IIIa entsprechend Tab. 8 durch den Zerfall einzähnig gebundener Karbonate verursacht worden sein. Auch diese Spezies scheint an Kupferzentren gebunden gewesen zu sein, da sie beim Trägermaterial nicht zu beobachten war (Lit. 16). (Während wasserfreies Kupferkarbonat an der Luft zwar nicht beständig ist (Lit. 179), fällt der Zerfallsbereich von basischem Kupferkarbonat in den Temperaturbereich um

520 K (Lit. 180) und bekräftigt damit möglicherweise die Herkunft der CO_2-Desorption in Abb. 25).

Vergleicht man die CO_2-Desorptionsprofile A-E der Abb. 25 untereinander, so stellt man eine deutliche Abnahme der insgesamt von Zyklus zu Zyklus desorbierten Menge an CO_2 fest (siehe auch Abb. 23 a, Kurve d). Allem Anschein nach wurden also die an den Kupferzentren gebundenen Bikarbonat-, Karbonat- und Karboxylatspezies in umso größerer Menge gebildet, je höher der Oxidationsgrad der Probe war. Nach dieser Ansicht war die Entstehung aller 3 Oberflächenspezies direkt mit der Existenz von Sauerstoff an der Oberfläche verknüpft, womit sich für den temperaturabhängigen Aufbau bzw. Zerfall dieser Spezies folgende Vorstellungen ergeben:

$$CO_{gas} \;==\; CO_{ads} \qquad \text{(Gl.17)}$$

$$CO_{ads} + O_{OF} \;==\; (CO_2)_{ads} \qquad \text{(Gl.18)} \qquad \text{(Lit. 167)}$$

$$(CO_2)_{ads} + OH^- \;==\; HCO_3^- \qquad \text{(Gl.19)} \qquad \text{(Lit. 16,169)}$$

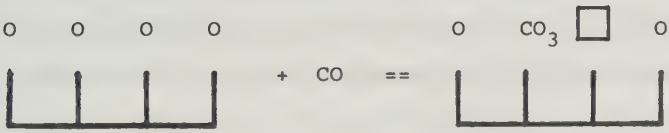
$$(CO_2)_{ads} + O_{OF} \;==\; (CO_3)_{ads} \qquad \text{(Gl.20)} \qquad \text{(Lit. 169,181)}$$

$$CO_{ads} + O^- \;==\; (CO_2)^-_{ads} \qquad \text{(Gl.21)} \qquad \text{(Lit. 182)}$$

Der erste Schritt in der Reduktion der Oberfläche scheint demnach darin gelegen zu haben, daß Oberflächen-

Sauerstoff beim Aufbau einer bestimmten Spezies zunächst in dieser Spezies konzentriert und erst in einem zweiten Schritt beim thermischen Zerfall des betreffenden Oberflächenkomplexes in Form von CO_2 von der Oberfläche entfernt wurde. Entsprechend den Gl. 18 - 21 führte der thermische Zerfall der Oberflächenkomplexe zur Bildung von CO_2, wonach zwangsläufig diejenigen Zentren freigelegt bleiben mußten, die zunächst den Sauerstoff für den Aufbau der jeweiligen Oberflächenspezies zur Verfügung gestellt hatten (Lit.181). Sowohl der Aufbau der Oberflächenkomplexe als auch die damit verbundene Erzeugung neuer Adsorptionszentren scheinen zu einem wesentlichen Teil während der thermischen Desorptionsphasen erfolgt zu sein, andernfalls wären die während der Adsorptionsphasen neugeschaffenen Adsorptionszentren infolge des großen Angebotes an CO sofort besetzt worden und ein Anstieg der CO-Adsorptionskapazität von Zyklus zu Zyklus hätte in dem vorgefundenem Maße nicht beobachtet werden können. Unter diesen Umständen wären die Oberflächenkomplexe während der Adsorptionsphasen vermutlich auch in vergleichbaren Konzentrationen gebildet worden und eine kontinuierliche Abnahme der insgesamt desorbierten CO_2-Mengen von Zyklus zu Zyklus wäre unwahrscheinlich gewesen. Die gemäß Abb. 23 a (Kurve a) zunehmende Adsorptionskapazität für CO deutet also darauf hin, daß im Ablauf der thermischen Desorptionsphasen neue Adsorptionszentren gebildet wurden, diese aber bis zur jeweils nächsten Adsorptionsphase unbesetzt blieben.- An dieser Stelle soll beson-

ders darauf hingewiesen werden, daß die eben entwickelte Vorstellung, über die Ausbildung von Oberflächenkomplexen unter Neuschaffung von Adsorptionszentren während der thermischen Desorptionsphasen, nicht nur auf die Kupferzentren in der Oberfläche beschränkt war, sondern in gleicher Weise auch für das Trägermaterial galt. (Nur lagen die Verhältnisse hier in dem Sinne anders, daß die während der thermischen Desorptionsphasen gebildeten Oberflächenspezies thermisch wesentlich stabiler waren (Lit. 165-167)). Eine solche Neubildung zusätzlicher Adsorptionszentren wurde im übrigen auch bei NiO beobachtet (Lit. 181,183-185) und läßt sich besonders deutlich durch das folgende Schema beschreiben:



(Gl.22)

Dieses Schema zeigt anschaulich, daß mit zunehmendem Reduktionsgrad infolge der abnehmenden Oberflächenkonzentration an Sauerstoff die Ausbildung von Oberflächenkomplexen (und damit von neuen Adsorptionszentren) immer schwieriger wurde, weshalb die CO-Adsorptionskapazität von Zyklus zu Zyklus immer weniger zunahm. Dies äußerte sich unter anderem auch in den Abb. 24 und 25 darin, daß die von

Zyklus zu Zyklus insgesamt desorbierten CO_2-Mengen immer kleiner, die CO-Mengen dagegen immer größer wurden.

Im folgenden sollen anhand der Abb. 23 a die Desorptionsprodukte CO und CO_2 mengenmäßig mit den jeweils irreversibel adsorbierten Mengen an CO verglichen werden. Hierzu erscheint es sinnvoll die 3 Definitionen zu wiederholen, die bereits bei der Vorbemerkung zur Interpretation der TDS-Zyklen mit CO zusammengestellt worden waren. Demnach war:

COirr: = insgesamt irreversibel adsorbierte Menge CO
COirr(1): = Anteil von COirr, bis 780 K desorbierbar
COirr(2): = Anteil von COirr, bis 780 K nicht desorbierbar.

Da während sämtlicher thermischer Desorptionsphasen ausschließlich CO und CO_2 als Desorptionsprodukte beobachtet wurden, wird COirr(1) durch die insgesamt desorbierten Mengen von CO und CO_2 repräsentiert, läßt sich also als Summe der insgesamt desorbierten Mengen von CO und CO_2 definieren. Laut Abb. 23 a war für alle Zyklen A-E COirr(1) stets kleiner als COirr. Dies bedeutet zunächst, daß für keine der 5 thermischen Desorptionsphasen die Desorption quantitativ war und für alle Zyklen A-E ein nicht-desorbierbarer Rest an CO (eben COirr(2)) existierte, der sehr wahrscheinlich am Trägermaterial gebunden war: Einerseits wurden bei keinem der 5 CO-Zyklen am reinen Trägermaterial Desorptionsprodukte gefunden, andererseits dort aber der

gleiche Anstieg der CO-Adsorptionskapazitäten registriert, wie er in Abb. 23 a durch die Differenzen COirr-COirr(1) (≈ COirr(2)) gegeben ist. Entsprechend Tab. 8 handelte es sich bei COirr(2) um zweizähnige Karbonate sowie um Karboxylate, die an das Trägermaterial gebunden und in dieser Form bis über 780 K stabil waren (Lit. 165-167).

Infolge der fehlenden Desorptionsprodukte beim reinen Trägermaterial ist anzunehmen, daß im Fall von 10CuAl/ox COirr(1) durch denjenigen Anteil von COirr repräsentiert wurde, der an Kupferzentren in der Oberfläche gebunden war. Hierfür sprechen mehrere Hinweise, die sich alle aus den Desorptionsprofilen von CO bzw. CO_2 ergeben und die in der Literatur ihre Rechtfertigung finden: Laut Abb. 24 war sowohl die Desorption von CO aus der Spezies $CO\text{-}Cu^+$ bis 600 K quantitativ (Lit. 133,170) als auch der Zerfall der an Kupferzentren gebundenen Bikarbonate (Lit.125), Karbonate (Lit. 172,175) und Karboxylate (Lit. 175). Letzteres zeigt sich besonders auch in der Tatsache, daß alle CO_2-Desorptionsprofile gegen Ende des Desorptionsbereiches gemeinsam auf Null abfielen (Abb. 25). Ein weiterer Hinweis für den Zusammenhang zwischen COirr(1) und den Kupferzentren in der Oberfläche ist in der Konstanz von COirr(1) von Zyklus zu Zyklus (Abb. 23 a, Kurve b) zu sehen. Diese Konstanz des desorbierbaren Anteils von COirr wäre über 5 TDS-Zyklen hinweg kaum möglich gewesen, wenn der Abbau des koordinativ adsorbierten CO und der Oberflächenkomplexe nicht quantitativ gewesen wäre. In diesem Fall wären Kupferzentren von

Zyklus zu Zyklus zunehmend blockiert worden und der insgesamt desorbierbare Anteil hätte von A-E zurückgehen müssen. Es ist daher anzunehmen, daß die Kupferzentren am Ende einer jeden thermischen Desorptionsphase weitgehend freigelegt waren und zu Beginn der nächsten Adsorptionsphase als Adsorptionszentren erneut zur Verfügung standen. Für die von Zyklus zu Zyklus ansteigende CO-Adsorptionskapazität dürfte die mit der Erzeugung neuer Adsorptionszentren verbundene Ausbildung thermisch stabiler Oberflächenkomplexe (am Trägermaterial) eine besondere Rolle gespielt haben.

Zusammenfassend lassen sich für die Probe 10CuAl/ox aus den TDS-Zyklen mit CO die folgenden Schlußfolgerungen ziehen:

1) Während der Adsorptionsphasen mit CO wurden Cu^{2+}-Zentren in der Probenoberfläche reduziert und die dabei entstandenen Cu^{+}-Zentren koordinativ mit CO belegt. Darüber hinaus wurden Oberflächenkomplexe wie Bikarbonate, Karbonate und Karboxylate ausgebildet, und zwar sowohl bereits während der Adsorptionsphasen als auch, unter Verwendung von irreversibel adsorbiertem CO, in besonderem Maße während der nachfolgenden thermischen Desorptionsphasen. Zu einem geringeren Teil erfolgte die Adsorption auch am Trägermaterial.
2) Der Aufbau der Bikarbonat-, Karbonat- und Karboxylatkomplexe erfolgte mit Hilfe von Oberflächensauerstoff, der in Form dieser Komplexe an Kupferzentren

wie auch am Trägermaterial konzentriert wurde. Dies führte während der thermischen Desorptionsphasen zur Ausbildung neuer, zusätzlicher Adsorptionszentren, die bis zur nächsten Adsorptionsphase unbesetzt blieben und von Zyklus zu Zyklus einen Anstieg in der CO-Adsorptionskapazität verursachten.

3) Die Desorption des an Cu^+-Zentren koordinativ adsorbierten CO wie auch der thermische Zerfall der an den Kupferzentren gebundenen Oberflächenkomplexe waren innerhalb einer jeden thermischen Desorptionsphase stets quantitativ. Oberflächenkomplexe, die am Trägermaterial gebunden waren, wurden dagegen bei keiner der 5 thermischen Desorptionsphasen abgebaut.

c) Temperaturprogrammierte Reduktion von 10CuAl/ox mit CO: Abb. 26

Der Vollständigkeit halber wurde die Probe abschließend einer "Temperaturprogrammierten Reduktion" (im weiteren auch mit "TPR" abgekürzt) unterworfen. Dabei wurde bei einem konstanten CO-Partialdruck von 25 kPa die Temperatur der Probe in der gleichen Weise wie bei den thermischen Desorptionsphasen erhöht und besonderes Augenmerk auf den Partialdruck von CO_2 gerichtet. Dessen Profilverlauf ist anhand der durchgezogenen Kurve in Abb. 26 dargestellt. Auffallend ist eine verstärkte Bildung von CO_2 zwischen 380

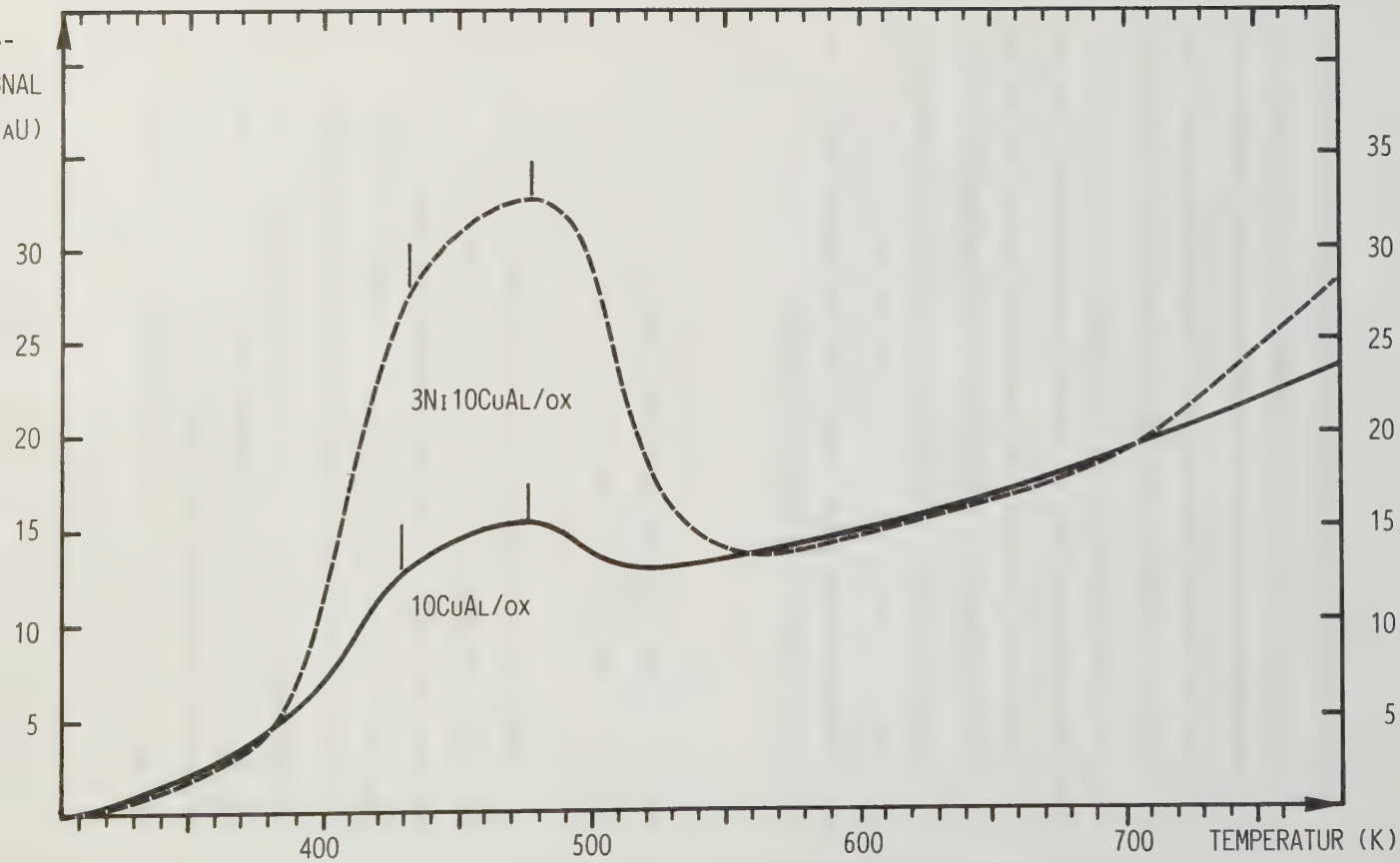


ABB. 26: CO_2-SIGNAL DES MASSENSPEKTROMETERS WÄHREND DER TEMPERATURPROGRAMMIERTEN REDUKTION (TPR)

K und 510 K, mit Strukturen des CO_2-Profils bei 430 K und 480 K. Da bei hinreichendem CO-Partialdruck ab 373 K mit einer nicht nur auf die Oberfläche beschränkten Reduktion von Cu^{2+} zu metallischem Kupfer zu rechnen war (Lit. 177,178), dürften die Strukturen bei 430 K bzw. 480 K vornehmlich der Reduktion von Cu^{+} bzw. Cu^{2+} zuzuordnen sein. Gleichzeitig mit der Temperatur nahm auch der Untergrund an CO_2 stetig zu, wofür sehr wahrscheinlich der temperaturabhängige Aufbau und Zerfall von Oberflächenkomplexen an Kupferzentren verantwortlich zu machen sein wird, da ein ähnlicher Anstieg des CO_2-Profils bei einer temperaturprogrammierten Reduktion (TPR) am reinen Trägermaterial nicht zu verzeichnen war. Eine Reduktion des Kupferanteils von 10CuAl/ox zeigte sich letztlich auch darin, daß die Probe am Ende der temperaturprogrammierten Reduktion (TPR) genauso schwarz war, wie sonst nach dem Formierungsprozeß mit H_2; beim Trägermaterial konnte eine solche Farbänderung nicht beobachtet werden.

2) Kupfer/Nickelaluminat: 3Ni10CuAl/ox.

Sowohl die Adsorptions-, wie auch die thermischen Desorptionsphasen führten im Fall der Probe 3Ni10CuAl/ox qualitativ zu vergleichbaren Ergebnissen wie bei 10CuAl/ox. Prinzipiell können daher für die Interpretation der CO-Adsorptionskapazitäten bzw. der Desorptionsprofile von CO und CO_2 die gleichen Argumente herangezogen werden, die bereits bei der nickelfreien Probe Verwendung fanden. Neben einer weitgehenden Übereinstimmung existierten aber auch charakteristische Unterschiede sowohl während der Adsorptions- als auch während der thermischen Desorptionsphasen. Die folgende Diskussion soll im besonderen diese spezifischen Abweichungen hervorheben und einen Zusammenhang mit dem Nickelzuschlag in 3Ni10CuAl/ox herstellen.

a) Adsorptionsphasen mit CO an 3Ni10CuAl/ox (Abb.23b)

Wie die Probe 10CuAl/ox lag auch 3Ni10CuAl/ox als sogenannter Oberflächenspinell vor (Lit. 12,169), an dessen Oberfläche allerdings Cu^{2+}-Zentren gegenüber dem reinen Kupferaluminat so angereichert waren (Lit. 17), daß insbesondere der Anteil an tetraedrisch koordiniertem Cu^{2+}-Zentren erhöht war (Lit. 169). Ni^{2+}-Zentren befanden sich unzugänglich in Volumenbereichen (Lit. 160,162), gegenüber

der nickelfreien Probe waren also Unterschiede in erster Linie von seiten des erhöhten Kupfergehaltes in der Oberfläche zu erwarten.

Entsprechend 10CuAl/ox wurden auch bei 3Ni10CuAl/ox in keiner der 5 Adsorptionsphasen Evolutionsprodukte beobachtet, weshalb eventuelle Reaktionsprodukte aus der CO-Adsorption an die Oberfläche gebunden worden sein dürften. Die Abwesenheit von Evolutionsprodukten ermöglichte es für jede Adsorptionsphase die CO-Adsorptionskapazitäten durch Frontalanalyse (Lit. 107) zu ermitteln. Die Ergebnisse sind in Abb. 23 b festgehalten, wo Kurve a die Entwicklung dieser CO-Adsorptionskapazitäten von Zyklus zu Zyklus aufzeigt.

Für den 1. Zyklus betrug die Adsorptionskapazität von CO demnach $5{,}4 \times 10^{17}$ Moleküle pro m^2 Oberfläche und lag damit etwa 10 % höher als bei 10CuAl/ox. Desgleichen kam es von Zyklus zu Zyklus auch bei 3Ni10CuAl/ox zu einem Anstieg der CO-Adsorptionskapazitäten, gegenüber der nickelfreien Probe erwies sich dieser jedoch als deutlich weniger ausgeprägt. Entsprechend den Vorstellungen die hinsichtlich der CO-Adsorptionskapazitäten bei 10CuAl/ox entwickelt worden waren, war der Anstieg dadurch bedingt, daß beim Aufbau von Oberflächenspezies neue Adsorptionszentren am Trägermaterial sowie an den Kupferzentren ausgebildet wurden. Der verlangsamte Anstieg der Adsorptionskapazitäten von Zyklus zu Zyklus deutet demnach darauf hin, daß bei 3Ni10CuAl/ox die Ausbildung neuer Adsorptionszentren etwas weniger

leicht verlief als bei 10CuAl/ox. Die erschwerte Entstehung neuer Adsorptionszentren von Zyklus zu Zyklus ist prinzipiell konsistent mit einer erhöhten Anzahl an Cu^{2+}-Zentren in der Oberfläche (Lit. 12,169) wenn man annimmt, daß deren Anreicherung möglicherweise auf Kosten der Oberfläche des Trägermaterials erfolgte, neue Adsorptionszentren also vornehmlich am Trägermaterial ausgebildet wurden.

b) Thermische Desorption von CO und CO_2 an 3Ni10CuAl/ox

Wie bei der nickelfreien Probe wurden auch bei 3Ni10CuAl/ox als einzige Desorptionsprodukte lediglich CO und CO_2 beobachtet. Die Interpretation der Desorptionsprofile von 3Ni10CuAl/ox soll daher vergleichend zu 10CuAl/ox erfolgen und insbesondere die spezifischen Einflüsse des Nickelzuschlages aufzeigen.

CO-Desorptionsprofile von 3Ni10CuAl/ox: Abb. 27

Beim Vergleich der CO-Desorptionsprofile A-E zeigten sich im Hinblick auf Form und Intensität weitgehende Übereinstimmungen zwischen beiden Proben, sowohl was die Desorptionsbereiche als auch was die Intensitäten der Desorptionsraten anbelangt. Es darf daher angenommen werden, daß

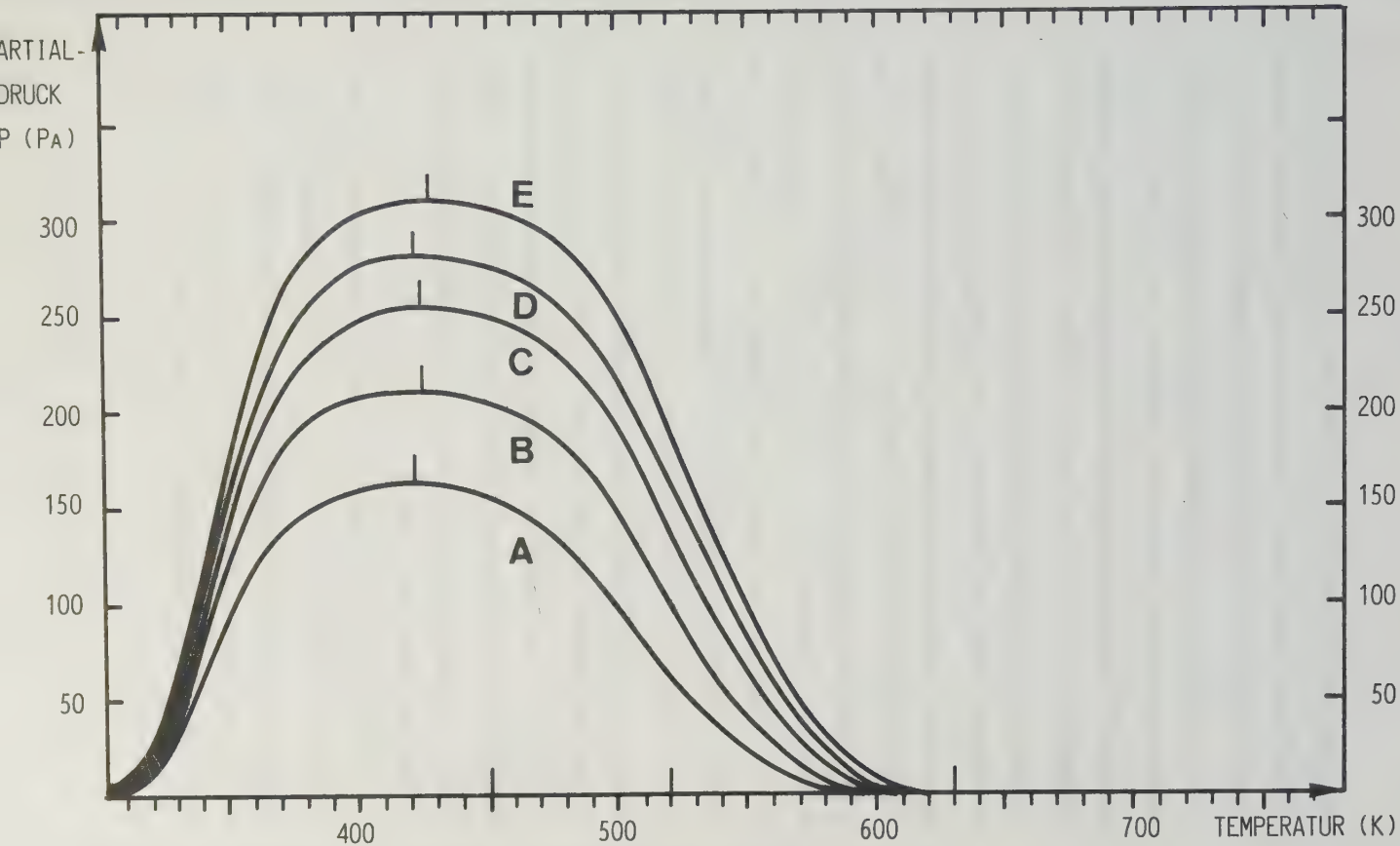


ABB. 27: 3NI10CUAL/OX: CO-DESORPTIONSPROFILE FÜR DIE TDS-ZYKLEN A-E

auch bei 3Ni10CuAl/ox die CO-Desorption primär von der Spezies CO-Cu^+ verursacht wurde, zumal Ni^{2+}-Zentren als Adsorptionszentren in der Oberfläche ausschieden (Lit. 160, 162). Andererseits waren gemäß Abb. 27 anhand der verstärkten CO-Desorption oberhalb des Maximums aber auch charakteristische Abweichungen von den CO-Desorptionsprofilen der nickelfreien Probe festzustellen. Demnach führte die Adsorption von CO auch bei 3Ni10CuAl/ox zur Ausbildung unterschiedlicher Cu^+-Zentren in der Oberfläche, von denen diejenigen zahlreicher vertreten waren, die die verstärkte CO-Desorption oberhalb des Maximums verursachten. Da der Nickelzuschlag gegenüber der nickelfreien Probe zu einer besonderen Anreicherung von tetraedrisch koordinierten Cu^{2+}-Zentren an der Oberfläche führte (Lit. 12,169), wird vermutet, daß diese verstärkte CO-Desorption von Cu^+-Zentren ausging, die durch Reduktion aus tetraedrisch koordinierten Cu^{2+}-Zentren in der Oberfläche entstanden waren. Sowohl bei 10CuAl/ox als auch bei 3Ni10CuAl/ox desorbierte CO demnach bei kleineren Desorptionstemperaturen zunächst bevorzugt von denjenigen Cu^+-Zentren her, die durch Reduktion von ursprünglich oktaedrisch koordinierten Cu^{2+}-Zentren in der Oberfläche herrührten. Mit ansteigender Desorptionstemparatur trugen zunehmend auch diejenigen Cu^+-Zentren zur CO-Desorption bei, die auf ursprünglich tetraedrisch koordinierten Cu^{2+}-Zentren zurückzuführen waren. Bei dieser Betrachtung darf jedoch nicht übersehen werden, daß sich die Desorptionsbereiche sehr stark überlappten und

eng begrenzte Zuordnungen hinsichtlich der Desorptionstemperatur nicht getroffen werden können. Als wesentliche Schlußfolgerung ist festzuhalten, daß Cu^{+}-Zentren, die aus ursprünglich oktaedrisch koordinierten Cu^{2+}-Zentren hervorgegangen waren, CO offenbar schwächer adsorbierten als diejenigen, die auf tetraedrisch koordinierte Cu^{2+}-Zentren in der Oberfläche zurückzuführen waren. Da im Unterschied zu zweiwertigen Kupferzentren CO an einwertigen Kupferzentren stark adsorbiert (Lit. 134,170,176), deutet dieser Befund möglicherweise auf eine geringfügig erhöhte positive Ladung derjenigen Cu^{+}-Zentren hin, die von ursprünglich oktaedrisch koordinierten Cu^{2+}-Zentren in der Oberfläche herrührten.

CO_2-Desorptionsprofile von 3Ni10CuAl/ox: Abb. 28

Entsprechend 10CuAl/ox erstreckte sich die Desorption von CO_2 laut Abb. 28 über den gesamten Temperaturbereich der thermischen Desorption und soll im weiteren anhand der gleichen Temperaturintervalle wie bei 10CuAl/ox interpretiert werden. Es waren dies die Bereiche I, IIa, IIIa und IV:

Bereich	I	IIa	IIIa	IV
Temperatur-Intervall (K)	RT-450	450-520	520-630	630-730

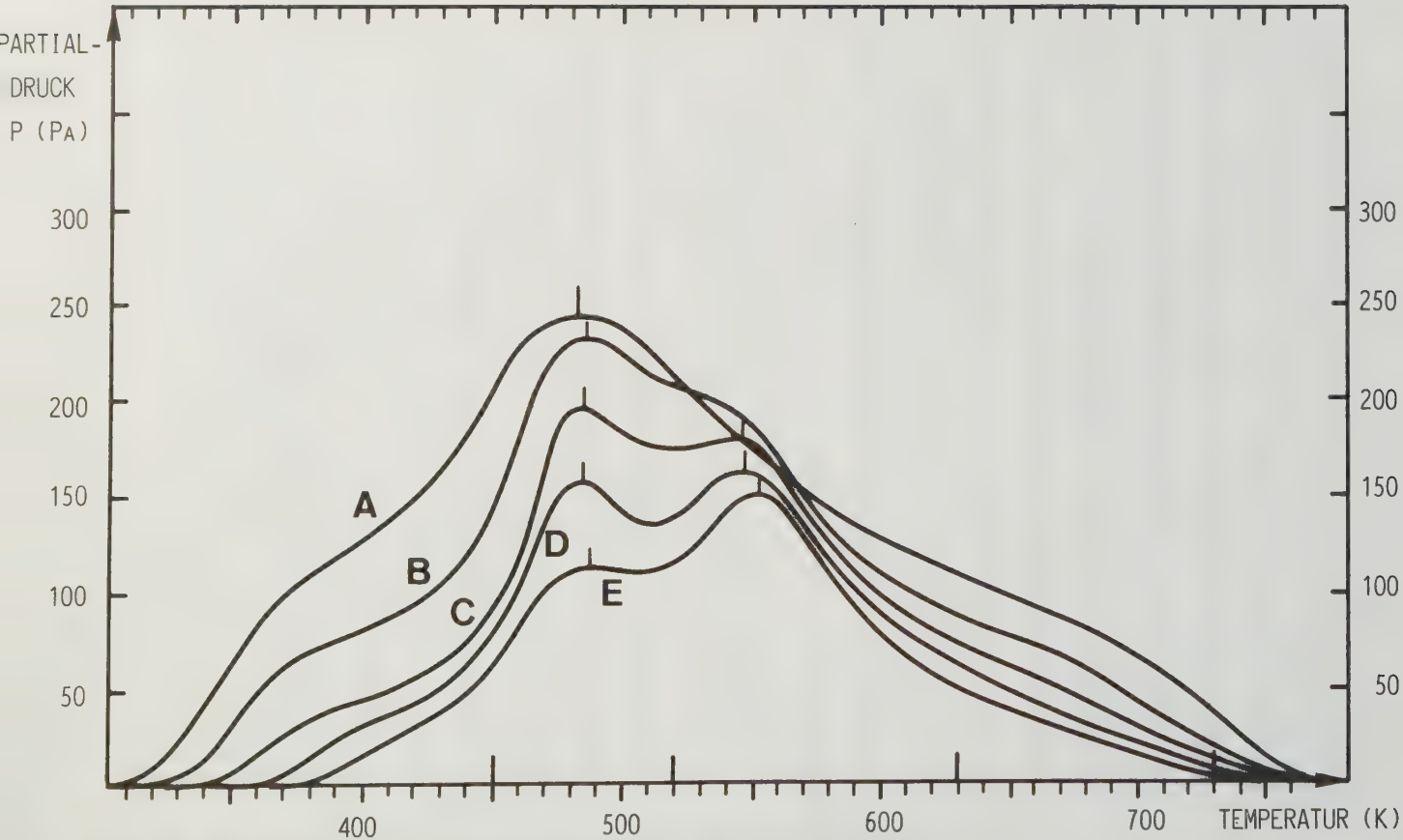


ABB. 28: 3NI10CUAL/OX: CO_2-DESORPTIONSPROFILE FÜR DIE TDS-ZYKLEN A-E

Vor allem in den Bereichen I und IV zeigte sich eine weitgehende Übereinstimmung mit den CO_2-Desorptionsprofilen der nickelfreien Probe, während in IIa und IIIa andererseits charakteristische Unterschiede festzustellen waren. Es ist naheliegend die CO_2-Desorption wie bei 10CuAl/ox auf den Zerfall von Oberflächenkomplexen zurückzuführen die zudem wiederum an Kupferzentren in der Oberfläche gebunden gewesen sein dürften. Entsprechend Tab. 8 und den experimentellen Befunden bei der nickelfreien Probe handelte es sich hierbei im Bereich I mit hoher Wahrscheinlichkeit wieder um Bikarbonate und in IV um Karboxylate. Die Gleichartigkeit der Desorptionsraten gegenüber 10CuAl/ox, sowohl in I als auch in IV, deutet darauf hin, daß die Ausbildung beider Spezies offenbar unabhängig vom Nickelzuschlag erfolgte, dem Anschein nach also weitgehend unabhängig von der Cu^{2+}-Konzentration an der Oberfläche blieb.

Gegenüber den CO_2-Desorptionsprofilen von 10CuAl/ox zeigten sich entsprechend Abb. 28 deutliche Abweichungen in den Bereichen IIa (450 K - 520 K) und IIIa (520 K - 630 K). Insbesondere ließen sich bei keinem der Desorptionsprofile A-E Maxima bei 520 K erkennen, statt dessen bildete sich das Hauptmaximum des 1. Desorptionsprofils bei 480 K mit zunehmendem Reduktionsgrad der Oberfläche weitgehend zurück; gleichzeitig erschien ab dem 2. Zyklus zwischen 530 K und 570 K eine Schulter, die sich von Zyklus zu Zyklus zunehmend verstärkte und ab der 4. thermischen Desorptionsphase bei 550 K die Funktion des Hauptmaximums übernahm.

Dieses Verhalten der Desorptionsprofile von Zyklus zu Zyklus läßt sich in Einklang mit Tab. 8 bringen, wenn man annimmt, daß die Maxima der CO_2-Desorptionsprofile bei niederen Reduktionsgraden in erster Linie auf den Zerfall von unkoordinierten Karbonaten zurückzuführen waren, während bei fortgeschrittener Reduktion der Oberfläche hauptsächlich zweizähnige Karbonate als Quelle der CO_2-Desorption in Frage kamen: Die Übereinstimmung mit infrarotspektroskopischen Befunden ergibt sich dabei zwanglos anhand der Tatsache, daß bei vollständig oxidierter Probe neben Bikarbonaten und Karboxylaten nur unkoordinierte Karbonate gefunden wurden, während bei einer partiell reduzierten Probe letztere vollkommen abgebaut und durch zweizähnige Karbonate ersetzt waren (Reduktionsbedingungen: Vakuumreduktion bei 0,13 Pa CO, 953 K, 13 Stunden). Sowohl der Abbau der unkoordinierten Karbonate als auch der gleichzeitige Aufbau von zweizähnigen Karbonaten bei fortschreitender Oberflächenreduktion spiegeln sich in den CO_2-Desorptionsraten der Bereiche IIa und IIIa wider: Übereinstimmend mit Tab. 8 wurde bei keinem der Zyklen A-E ein Zerfall von einzähnigen Karbonaten (wie im Fall von 10CuAl/ox) bei 520 K beobachtet.

Anhand der eben getroffenen Zuordnung zwischen den Strukturen der CO_2-Desorptionsprofile und den vorhandenen Oberflächenspezies lassen sich grundsätzlich zwei Aussagen machen: Zum einen ist festzuhalten, daß sehr wahrscheinlich auch während der 5. thermischen Desorptionsphase noch unko-

ordinierte Karbonate an der Oberfläche existierten und damit der Zustand der Probe noch deutlich von demjenigen der im obigen Sinne partiell reduzierten Probe abwich. Zum anderen lassen sich für die Oberflächenkarbonate der beiden Proben wenigstens prinzipiell Zerfallsbereiche angeben, wobei aber nicht übersehen werden darf, daß sich diese stark überlappten; grundsätzlich läßt sich jedoch eine Hierarchie der thermischen Stabilität aufstellen, wonach erst unkoordinierte Karbonate, danach einzähnige Karbonate und schließlich zweizähnige Karbonate abgebaut wurden. Bikarbonate scheinen thermisch stets am instabilsten (Lit. 125,165-167), Karboxylate hingegen stets am stabilsten gewesen zu sein (Lit. 165,166).- Entsprechend Abb. 28 wurden im Fall der Probe 3Ni10CuAl/ox während der Zyklen A-E keine einzähnigen Karbonate an der Oberfläche gebildet. Ein Grund hierfür läßt sich mit Hilfe der TDS nicht angeben, möglicherweise existierte ein Zusammenhang mit dem spezifischen Unterschied der diese Probe gegenüber 10CuAl/ox auszeichnete, also mit dem erhöhten Gehalt an tetraedrisch koordinierten Cu^{2+}-Zentren in der Oberfläche.

Im weiteren sollen die Desorptionsprodukte CO und CO_2 mengenmäßig mit den irreversibel adsorbierten Anteilen an CO verglichen und Zusammenhänge mit den Verhältnissen bei 10CuAl/ox aufgezeigt werden. Anhand von Gemeinsamkeiten einerseits und charakteristischen Unterschieden andererseits soll dann wieder auf die Wirkung des Nickelzuschlages

in 3Ni10CuAl/ox bei TDS-Zyklen mit CO zurückgeschlossen werden.

Die irreversibel adsorbierten Mengen an CO (= COirr) sowie die insgesamt desorbierten Mengen an CO und CO_2 sind für jeden Zyklus in Abb. 23 b zusammengestellt. Gegenüber der nickelfreien Probe lagen weitgehend die gleichen Verhältnisse vor, d.h. von Zyklus zu Zyklus zeigte sich ein Anstieg der CO-Adsorptionskapazitäten sowie eine Konstanz desjenigen Bruchteils an irreversibel adsorbiertem CO, der während der thermischen Desorptionsphasen in Form von CO und CO_2 desorbierte (= COirr(1)). Entsprechend 10CuAl/ox ist es daher naheliegend anzunehmen, daß COirr wieder in Form von 2 Anteilen adsorbiert war, von denen der eine an Kupferzentren gebunden war und im Ablauf der thermischen Desorptionsphasen quantitativ desorbierte, während der andere Anteil (COirr(2) = COirr-COirr(1)) am Trägermaterial adsorbiert war und keine Beiträge zu den beobachteten Desorptionsprodukten lieferte. Es ist ferner anzunehmen, daß auch im Fall des Kupfer/Nickelaluminats Oberflächenkomplexe wie Bikarbonate, Karbonate und Karboxylate während der Adsorptionsphasen, vornehmlich aber während der thermischen Desorptionsphasen ausgebildet wurden, was die Freilegung von zusätzlichen Adsorptionszentren zur Folge hatte.

Gegenüber der nickelfreien Probe waren beim Vergleich von COirr und COirr(1) allerdings auch charakteristische Unterschiede zu erkennen, die sich mit den bisher entwickelten Vorstellungen jedoch zwanglos in Übereinstimmung

bringen ließen. Am auffälligsten war der gegenüber 10CuAl/ox deutlich erhöhte, desorbierbare Anteil von COirr (der zudem, wie im Fall der nickelfreien Probe) konstant war. Dieser experimentelle Befund dürfte letztlich mit dem erhöhten Gehalt der Oberfläche an Cu^{2+} zusammengehängt haben und bekräftigt damit die Ansicht, wonach der desorbierbare Anteil von COirr an Kupferzentren adsorbiert war. Der gegenüber 10CuAl/ox verlangsamte Anstieg von COirr scheint darauf hinzudeuten, daß die Anreicherung von Cu^{2+} an der Probenoberfläche möglicherweise auf Kosten der Oberfläche des Trägermaterials erfolgte, was wiederum bestätigen würde, daß das Trägermaterial am Aufbau der Oberflächenkomplexe entscheidend mitbeteiligt war. Ein weiterer charakteristischer Unterschied gegenüber 10CuAl/ox lag ferner darin, daß für alle Zyklen die jeweils insgesamt desorbierten Mengen an CO_2 deutlich größer, die desorbierten Mengen an CO dagegen nahezu gleich waren. Allem Anschein nach wurden also bei 3Ni10CuAl/ox mehr Oberflächenkomplexe aufgebaut und die Reduktion der Oberfläche infolge der thermischen Desorption von CO_2 war in diesem Sinne intensiver.

Anhand der TDS-Zyklen mit CO läßt sich also hinsichtlich der Wirkung des Nickelzuschlages in 3Ni10CuAl/ox zusammenfassend feststellen:

1) Gegenüber 10CuAl/ox erhöhte der Nickelzuschlag die Oberflächenkonzentration der Probe an Cu^{2+} im allgemeinen und den Anteil von tetraedrisch koordinierten Cu^{2+}-Zentren im besonderen.
2) Der Nickelzuschlag führte ferner zu einer (geringfügig) erhöhten Reduzierbarkeit der Oberfläche.

c) Temperaturprogrammierte Reduktion von 3Ni10CuAl/ox mit CO: Abb. 26

Die Vorstellung nach der Cu^{2+}-Zentren an der Oberfläche von 3Ni10CuAl/ox gegenüber der nickelfreien Probe angereichert waren und demzufolge bei 3Ni10CuAl/ox der an diesen Zentren gebundene (reaktive) Sauerstoff vermehrt war, ließ sich auch durch TPR-Experimente bestätigen. Diese wurden in völlig gleicher Weise wie bei 10CuAl/ox durchgeführt und untermauerten grundsätzlich all diejenigen Ansichten, die bei der nickelfreien Probe entwickelt worden waren. Abb. 26 gibt anhand der gestrichelten Kurve den Verlauf des CO_2-Signals wider, wie er bei einem identischen Experiment mit der Probe 3Ni10CuAl/ox erhalten wurde. Abweichungen gegenüber 10CuAl/ox zeigten sich vor allem zwischen 380 K und 540 K, also dort, wo mit der Reduktion

von Cu^{+} bzw. Cu^{2+} zu rechnen war (Lit. 177,178). Laut Abb. 26 war hier die Bildung von CO_2 bei der nickelhaltigen Probe gegenüber 10CuAl/ox insgesamt stark intensiviert, was auf einen erhöhten Gehalt der Probe an Cu^{2+} in oberflächennahen Bereichen und damit auf einen höheren Anteil an reaktivem Sauerstoff als bei 10CuAl/ox hindeutet. Oberhalb 700 K kam es zu einem nochmaligen geringfügigen Anstieg des TPR-Profils von CO_2, wobei es sich vermutlich um die Andeutung einer Reduktion von Ni^{2+}-Zentren gehandelt haben dürfte, die sich zwar im Volumen, aber nahe der Oberfläche befanden. Der Beginn einer solchen Reduktion des Nickelanteils oberhalb 713 K wurde im übrigen durch XPS-Untersuchungen bestätigt (Lit. 17).

C) ADSORPTION VON CO UND THERMISCHE DESORPTION AN DEN REDUZIERTEN PROBEN

1) Reduziertes Kupferaluminat: 10CuAl/red

a) Adsorptionsphasen mit CO an 10CuAl/red (Abb. 23c).

Wie bereits erwähnt, war der Reduktionsprozeß mit H_2 im Fall der Probe 10CuAl hinsichtlich des Kupfergehaltes quantitativ (Lit. 17,130,169) und führte zu metallischen Kupferkristalliten, geträgert auf Al_2O_3 (Lit.143,156). Entsprechend den drastischen Reduktionsbedingungen (1h bei 950 K, 55 kPa H_2) zeigten sich während der CO-Adsorptionsphasen A-E keinerlei Evolutionsprodukte, so daß für alle Zyklen die jeweils irreversibel adsorbierten Mengen CO wieder mittels Frontalanalyse (Lit. 107) bestimmt werden konnten. Diese CO-Adsorptionskapazitäten von 10CuAl/red sind in Abb. 23c anhand der Kurve a zusammengestellt und erreichten maximal 35 % der Werte der oxidierten Probe (Abb. 23 a). Da sich metallisches Kupfer gegenüber CO und CO_2 inert verhält (Lit. 195-197) und von dieser Seite her keine wesentlichen Beiträge zur CO-Adsorptionskapazität zu erwarten waren (Lit.170,171), konnte als primäre Ursache der CO-Adsorption nur das Trägermaterial in Frage kommen. Diese Vermutung wurde auch dadurch bestätigt, daß sich bei 5 aufein-

anderfolgenden TDS-Zyklen mit CO am reinen (reduzierten) Trägermaterial die gleichen Werte wie für 10CuAl/red ergaben, allerdings verkleinert um den geringen, jeweils konstanten Betrag der auf die metallischen Kupferkristallite entfiel (Kurve b).

Die folgenden Überlegungen beziehen sich daher auf denjenigen Anteil der Probenoberfläche, der durch das Trägermaterial (nicht aber durch Kupfer) repräsentiert wurde. Dieser Anteil zeichnete sich bei 10CuAl/red gegenüber 10CuAl/ox durch 2 Unterschiede aus: Einerseits war seine Adsorptionskapazität für CO bei der 1.Adsorptionsphase etwa 1,5 mal so groß, andererseits konnte von Zyklus zu Zyklus ein Anstieg wie bei der oxidierten Probe nicht beobachtet werden; (besonders bei höheren Zyklen schien sich statt dessen sogar eine Abnahme anzudeuten). Beide Befunde sind grundsätzlich konsistent mit Vorstellungen, die anhand der oxidierten Probe hinsichtlich der CO-Adsorptionskapazitäten hergeleitet worden waren und lassen sich mit der Annahme erklären, daß durch den recht drastischen Formierungsprozeß Sauerstoff und/oder Hydroxylgruppen von der Oberfläche entfernt worden waren. Dies führte offenbar zur Freilegung von zusätzlichen Adsorptionszentren und dadurch zu einer erhöhten Kapazität für irreversibel adsorbiertes CO während der 1.Adsorptionsphase. Ein Anstieg der CO-Adsorptionskapazitäten von Zyklus zu Zyklus war bei der reduzierten Probe allerdings nicht zu beobachten und es liegt nahe, diese Tatsache mit dem eingeschränkten Gehalt

der Oberfläche an Sauerstoff in Verbindung zu bringen. Hierdurch wird auch die bisherige Vorstellung gestützt, wonach die CO-Adsorptionskapazitäten in erster Linie durch den Aufbau von Oberflächenkomplexen unter Verwendung von Sauerstoff aus der Oberfläche des Trägermaterials festgelegt waren. Der fehlende Anstieg der CO-Adsorptionskapazitäten von Zyklus zu Zyklus war also letztlich Ausdruck dafür, daß der Gehalt der Oberfläche an leicht zugänglichem Sauerstoff bzw. Hydroxylgruppen durch den Reduktionsprozeß stark eingeschränkt worden war.-

Dem Kupferanteil der Probe kam im reduzierten Fall bei den TDS-Zyklen mit CO eine wesentlich geringere Bedeutung als bei der oxidierten Probe zu, wo ionische Kupferzentren in der Oberfläche sowohl CO als auch Oberflächenkomplexe (wie Bikarbonate, Karbonate und Karboxylate) binden konnten (Lit. 134,168,175).

b) Thermische Desorption von CO an 10CuAl/red:
Abb. 29 (durchgezogenes Desorptionsprofil)

Im Gegensatz zu der zunächst gehegten Erwartung zeigten alle 5 thermischen Desorptionsphasen zwischen RT und 450 K eine zwar schwache, aber dennoch deutliche Desorption von CO, mit einer maximalen Desorptionsrate bei 380 K; überdies waren die Desorptionsprofile von Zyklus zu Zyklus bemerkenswert gut reproduzierbar. Diese Beobachtung ermög-

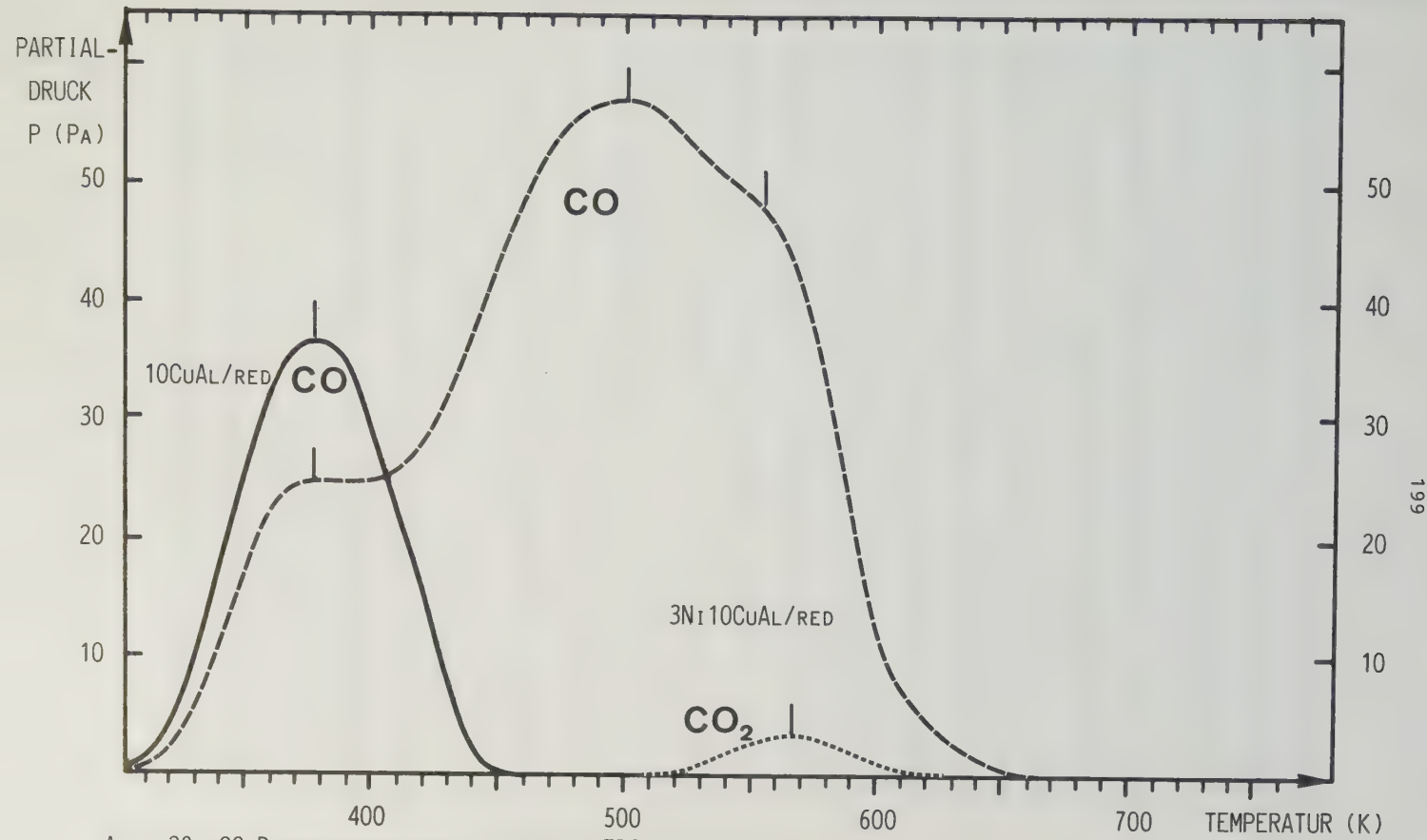


ABB. 29: CO-DESORPTIONSPROFILE FÜR DIE TDS-ZYKLEN A-E

CO_2-DESORPTIONSPROFIL FÜR 3NI10CUAL/RED (ZYKLUS A)

licht im wesentlichen zwei Schlußfolgerungen: Zunächst zeigt die Einschränkung der CO-Desorption auf genau einen Desorptionsbereich die Existenz eines einzigen (desorbierbaren) Bindungszustandes an (Lit. 201), dessen Energie zudem relativ gering gewesen sein mußte. Gleichzeitig war auch die Desorptionsrate sehr klein, was auf eine vergleichsweise geringe Zahl an Adsorptionszentren hinweist. Da eine Desorption von CO seitens des Trägermaterials weder beim oxidierten noch beim reduzierten Ausgangszustand nachgewiesen werden konnte, mußten als Adsorptionszentren letztlich Kupferatome in Frage gekommen sein. Andererseits ist aber eine Adsorption von CO an ebenen, großflächigen (Einkristall-) Oberflächen mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit auszuschließen, wenigstens unter den Bedingungen mit denen die TDS-Zyklen mit CO durchgeführt wurden (Lit.186); es ist daher naheliegend, die im vorliegenden Fall beobachtete CO-Desorption zwischen RT und 450 K auf die Existenz von außergewöhnlichen, metallischen Kupferkristalliten zurückzuführen, die hinsichtlich ihrer Struktur stark von Einkristallen abwichen (Lit. 168,170,171). Hinweise für eine Vorstellung dieser Art ergaben sich auch anhand von XPS- (Lit. 17)- und XRD-Messungen, bei denen im Fall der reduzierten, kupferhaltigen Proben metallische Kupferpartikel mit stark gestörtem Kristallgitter und einer hohen Anzahl von Fehlstellen festgestellt wurden. Diese außergewöhnlichen metallischen Kupferkristallite waren demnach dadurch charakterisiert, daß die Abmessungen streng geord-

neter Kristallbereiche in ihrem Innern vergleichsweise klein waren. In diesem Sinne sollen Vertreter einer solchen Art von Kristalliten weiterhin auch als "Mikrokristallite" bezeichnet werden. Die von Zyklus zu Zyklus bemerkenswert reproduzierbaren Profile der Abb. 29 zeigten, daß die CO-Desorption seitens dieser Mikrokristallite für jeden Zyklus quantitativ war; (andernfalls wären Adsorptionszentren von Zyklus zu Zyklus zunehmend blockiert worden und damit eine Konstanz der insgesamt desorbierten CO-Mengen von Zyklus zu Zyklus nicht feststellbar gewesen). Des weiteren überstanden diese Mikrokristallite alle TDS-Zyklen mit CO offenbar unbeschadet, insbesondere scheint eine Änderung ihrer Morphologie von Zyklus zu Zyklus nicht stattgefunden zu haben.

2) Reduziertes Kupfer/Nickelaluminat: 3Ni10CuAl/red

a) Adsorptionsphasen mit CO an 3Ni10CuAl/red (Abb. 23 d).

Wie bereits erwähnt war der Reduktionsprozeß auch im Fall von 3Ni10CuAl hinsichtlich des Kupferanteils quantitativ (Lit. 17,169) und führte zu geträgerten metallischen Kupferkristalliten (Lit. 143,156). Deren Größenverteilung und Kristallbaufehler (XRD, XPS) unterschieden sich nicht nennenswert von denjenigen der nickelfreien Probe, ihr Ver-

halten bei TDS-Zyklen mit CO dürfte daher im wesentlichen das gleiche wie bei 10CuAl/red gewesen sein. Die Reduktion des Nickelanteils lag demgegenüber bei etwa 20 % und erfaßte lediglich oberflächennahe Bereiche (Lit.17,12,169), so daß von seiten nicht-reduzierter Ni^{2+}-Zentren im Volumen allenfalls sekundäre Auswirkungen auf die TDS-Zyklen mit CO zu erwarten waren. Abweichend von der nickelfreien Probe entstanden während des Reduktionsprozesses bei 3Ni10CuAl einzigartige Teilchen einer Kupfer/Nickel-Legierung (Lit. 81,156,169), bei denen Kupfer in den äußeren Atomlagen gegenüber Volumenbereichen stark angereichert war (Lit. 157-159). Mit charakteristischen Unterschieden gegenüber 10CuAl/red war daher in erster Linie von seiten dieser Teilchen her zu rechnen.- An dieser Stelle sei besonders darauf hingewiesen, daß bei 3Ni10CuAl/red in keinem Fall die Bildung von $Ni(CO)_4$ beobachtet werden konnte, im Gegensatz beispielsweise zu einer rein nickelhaltigen Probe (10NiAl). Auch bis zur Endtemperatur der thermischen Desoprtionsphase (780 K) waren keinerlei Hinweise auf einen eventuellen Zerfall von $Ni(CO)_4$ (Lit. 187,188) festzustellen. Die Existenz von reinem, elementarem Nickel an der Oberfläche von 3Ni10CuAl/red kann daher aller Wahrscheinlichkeit nach ausgeschlossen werden (Lit. 201), was im übrigen auch infrarotspektroskopisch seine Bestätigung fand (Lit. 16).

Entsprechend der nickelfreien Probe waren bei keiner der 5 Adsorptionsphasen Evolutionsprodukte festzustellen

und die CO-Adsorptionskapazitäten konnten für jeden Zyklus in bekannter Weise durch Frontalanalyse (Lit.107) ermittelt werden. Die Ergebnisse sind in Abb. 23 d anhand der Kurve a dargestellt und zeigen gegenüber 10CuAl/red eine deutlich erhöhte Kapazität für irreversibel adsorbiertes CO an. Zur weiteren Interpretation soll ein Ergebnis der thermischen Desorptionsphasen von 3Ni10CuAl/red vorweggenommen und anhand der Kurve b in Abb. 23 d festgestellt werden, daß für alle Zyklen der desorbierbare Anteil des irreversibel adsorbierten CO sowohl konstant als auch gegenüber der nickelfreien Probe etwa um den Faktor 4 erhöht war. Gleichzeitig unterschieden sich die nicht-desorbierbaren (also an das Trägermaterial gebundenen) Anteile von COirr nur unwesentlich voneinander (siehe Abb. 23 d und 23 c). Demzufolge war die gegenüber 10CuAl/red jeweils stark erhöhte CO-Adsorptionskapazität auf die Metallphase von 3Ni10CuAl/red zurückzuführen. Da jedoch bei beiden Proben von einer weitgehenden Übereinstimmung der reinen Kupferkristallite ausgegangen werden muß, ist anzunehmen, daß die Kupfer/Nickel-Legierungsteilchen für die erhöhten Adsorptionskapazitäten für CO verantwortlich waren (Lit.169,189). Die Kupfer/Nickel-Legierungsteilchen stellten demnach für CO eine wesentlich höhere Anzahl an Adsorptionsplätzen zur Verfügung als die reinen Kupferkristallite. Dies wird verständlich, wenn man das Verhalten gegenüber CO von Kupfer auf der einen Seite (Lit.168,171,186) mit demjenigen von Nickel auf der anderen Seite (Lit. 171,186,198) vergleicht.

b) Thermische Desorption von CO (und CO_2) an 3Ni10CuAl/red.

CO-Desorptionsprofile von 3Ni10CuAl/red: Abb. 29 (gestricheltes Profil)

Wie im Fall der nickelfreien Probe wurde eine Desorption von CO bereits zu Beginn der thermischen Desorptionsphasen beobachtet. Im Gegensatz zu 10CuAl/red kam es bei 3Ni10CuAl/red aber auch oberhalb 450 K zu einer bemerkenswert intensiven Desorption von CO, die zudem das jeweilige Profil unterhalb 450 K so stark beeinflußte, daß der zwischen RT und 450 K zu erwartende Desorptionspeak von CO nicht als solcher aufgelöst war, sondern nur als Plateau bei etwa 380 K in Erscheinung trat. Die charakteristische CO-Desorption oberhalb 430 K erstreckte sich bis etwa 650 K und umfaßte etwa 3 mal so viele CO-Moleküle wie der Bereich zwischen RT und 450 K. Zusätzlich zur CO-Desorption wurde zwischen 540 K und 590 K auch eine schwache Desorption von CO_2 registriert. Bis etwa 520 K waren die CO-Desorptionsprofile streng reproduzierbar, oberhalb dieser Temperatur schien sich von Zyklus zu Zyklus aber eine geringfügige Intensitätsabnahme anzudeuten, wie sie eindeutiger bei den CO_2-Desorptionsprofilen zu beobachten war.

Die weitere Diskussion wird sich vornehmlich auf den charakteristischen Temperaturbereich oberhalb 430 K er-

strecken, zuvor aber sind einige Bemerkungen über die CO-Desorption zwischen RT und etwa 400 K angebracht: Vergleicht man die Desorptionsprofile beider Proben unterhalb 400 K, so zeigen sowohl der gleichartige Anstieg als auch die Lage des Plateaus bei 380 K, daß die CO-Desorption bei etwa 380 K offenbar unabhängig vom Nickelzuschlag in 3Ni10CuAl/red erfolgte. Als Ursache kamen sehr wahrscheinlich wieder diejenigen Mikrokristallite aus reinem Kupfer in Frage, die schon die CO-Desorption bei 10CuAl/red hervorgerufen hatten. Mit dem Nickelzuschlag in 3Ni10CuAl/red standen sie in keinem Zusammenhang (Lit. 16,17), wie im Fall der nickelfreien Probe war die CO-Desorption seitens dieser Kristallite also sowohl quantitativ als auch reproduzierbar. Setzt man bei 3Ni10CuAl/red und 10CuAl/red eine gleiche Größenverteilung der reinen Kupferkristallite voraus, so deuten die gegenüber der nickelfreien Probe geringeren Desorptionsraten unterhalb 430 K auf eine ebenfalls geringere Anzahl dieser Mikrokristallite hin. Dies ist konsistent damit, daß zur Bildung der Kupfer/Nickel-Legierungsteilchen ein gewisser Bruchteil des Kupferanteils herangezogen wurde.

Das eigentliche Charakteristikum der TDS-Zyklen mit CO an 3Ni10CuAl/red lag letztlich in der (reproduzierbaren) CO-Desorption oberhalb 450 K. Da bei der nickelfreien Probe oberhalb 450 K keinerlei Desorptionsprodukte zu registrieren waren, schieden reine Kupferkristallite als Ursache aus und einzig und allein die Kupfer/Nickel-

Legierungsteilchen konnten hierfür in Frage kommen. Eine thermische CO-Desorption von Kupfer/Nickel-Legierungen wurde mehrfach anhand von aufgedampften Filmen (Lit. 190) und von Einkristallen (Lit.191) untersucht, hierbei jedoch stark voneinander abweichende Ergebnisse hinsichtlich der Desorptionstemperaturen (und auch der Desorptionsraten) gefunden; im besonderen zeigten sich auch große Unterschiede in den Desorptionsprofilen gegenüber denjenigen der Abb. 29. Es bietet sich daher für die Interpretation der CO-Desorptionsprofile oberhalb 450 K eine ähnliche Überlegung an wie schon bei 10CuAl/red im Hinblick auf die reinen Kupferkristallite: Einerseits war im Fall von 3Ni10CuAl/red die zur Diskussion stehende CO-Desorption zwar auf Kupfer/Nickel-Legierungsteilchen zurückzuführen, andererseits wichen deren Eigenschaften und Strukturen aber offenbar weitgehend von Aufdampffilmen und Einkristallen ab. Es ist daher naheliegend auch für die Kupfer/Nickel-Legierungsteilchen stark gestörte Kristallgitter, d.h. eine große Anzahl von Fehlstellen zu fordern (Lit. 17).

Wie bereits erwähnt, führten alle thermischen Desorptionsphasen zum gleichen (gestrichelten) CO-Desorptionsprofil der Abb. 29. Dies bedeutet zunächst, daß auch die Desorption von CO seitens der Kupfer/Nickel-Legierungsteilchen offenbar quantitativ war, andernfalls wäre es von Zyklus zu Zyklus zu einer zunehmenden Blockierung der Adsorptionszentren gekommen und damit zu einer Abnahme der CO-Desorptionsraten. Aus dem gleichen Grund war auch eine

morphologische Änderung der Kupfer/Nickel-Legierungsteilchen von Zyklus zu Zyklus unwahrscheinlich (nicht aber innerhalb eines bestimmten Zyklus), da sich auch in diesem Fall die Desorptionsprofile hätten ändern müssen. Hierbei ist zu beachten, daß bei der CO-Adsorption an Kupfer/Nickel-Legierungen mit einer gasinduzierten Oberflächensegregation von Nickel zu rechnen war (Lit. 192,193,199), und zwar für all diejenigen Bedingungen, unter denen CO irreversibel an die Oberfläche gebunden wurde (Lit.190-194). Mit der zu erwartenden Oberflächensegregation von Nickelatomen schien die beobachtete, strenge Reproduzierbarkeit der CO-Desorptionsprofile zunächst im Widerspruch zu stehen, da grundsätzlich von einer mit jedem Zyklus zunehmenden Oberflächensegregation ausgegangen werden mußte. Die Konstanz der Desorptionsprofile für alle Zyklen läßt demnach in Verbindung mit den stets gleichen Beobachtungen während der Adsorptionsphasen nur den einen Schluß zu, daß eine Oberflächensegregation von Nickel offenbar bereits im selben Zyklus, wahrscheinlich während der nachfolgenden Abkühlphase, rückgängig gemacht wurde. Auch diese Folgerung ist in Relation zur beobachteten, schrittweise zunehmenden Oberflächensegregation von Nickel im Fall von Kupfer/Nickel-Einkristallen zu sehen (Lit. 191) und deutet darauf hin, daß die Kupfer/Nickel-Legierungsteilchen von 3Ni10CuAl /red stark von Einkristallen abwichen.

CO_2-Desorptionsprofile von 3Ni10CuAl/red: Abb. 29 (gepunktetes Profil)

Zwischen 520 K und 620 K wurde bei den TDS-Zyklen mit CO an 3Ni10CuAl/red eine schwache Desorption von CO_2 festgestellt, die von Zyklus zu Zyklus kontinuierlich an Intensität verlor. Eine Desorption von CO_2 war bei der nickelfreien Probe auch bei den größten Nachweisempfindlichkeiten nicht festzustellen, weshalb als Ursache der Nickelgehalt von 3Ni10CuAl/red angenommen werden muß. Eine solche Desorption von CO_2 nach einer vorausgegangenen Reduktion mit H_2 mag zunächst überraschen, sie wurde jedoch in der Literatur mehrfach beobachtet (Lit. 190,192,198,199) und darf als gesichert angesehen werden, zumal sie sich auch sekundär in den CO-Desorptionsprofilen äußerte (Lit. 190,198). Infolge des Reduktionsprozesses war an der Oberfläche kaum mit leicht zugänglichem Sauerstoff zu rechnen, weshalb der Sauerstoff zur Bildung von CO_2 sehr wahrscheinlich aus dem adsorbierten CO selbst stammte (Lit. 190,198), zumal ein thermischer Zerfall von Oberflächenkomplexen, gebunden am reinen Trägermaterial, nicht festgestellt werden konnte. Die Entstehung von CO_2 war demnach darauf zurückzuführen, daß CO_2 gemäß der folgenden Gleichung disproportionierte (Lit. 190,198):

$$2\ CO \ == \ C + CO_2 \qquad \text{(Gl.23)}$$

Dies führte zur Ablagerung von elementarem Kohlenstoff an der Probenoberfläche, der vermutlich reduzierend auf Nickelionen einwirkte, die zwischenzeitlich in die Nähe der Oberfläche diffundiert waren. Dabei dürfte CO entstanden sein, was möglicherweise die im Bereich der CO_2-Desorption liegende Schulter der CO-Desorption erklärt (Lit. 190,198). Die von Zyklus zu Zyklus oberhalb 520 K andeutungsweise gefundene Intensitätsabnahme sowohl der CO- wie auch der CO_2-Desorptionsprofile scheint diese Ansicht zu untermauern und weist darauf hin, daß von Zyklus zu Zyklus eine Reduktion ursprünglich nicht-reduzierter Nickelionen aus dem Volumen des Trägermaterials immer schwerer wurde.

Zusammenfassend läßt sich über die Wirkung des Nickelzuschlages in 3Ni10CuAl/red sagen, daß dieser zur Entstehung von Kupfer/Nickel-Legierungsteilchen führte, deren spezifische Eigenschaften das System in charakteristischer Weise beeinflußten. Im einzelnen ergaben sich während der TDS-Zyklen mit CO die beiden folgenden Gesichtspunkte:

1) Kupfer/Nickel-Legierungsteilchen bildeten ein Reservoir für die thermische CO-Desorption über einen relativ breiten Temperaturbereich von 400 K - 600 K.

2) Kupfer/Nickel-Legierungsteilchen konnten unbeschadet mehreren TDS-Zyklen mit CO unterworfen werden, ohne daß sie von Zyklus zu Zyklus abgebaut oder zerstört wurden.

IV.) TDS-EXPERIMENTE MIT NO UND ^{13}CO ALS ADSORPTIVGASEN

Vorbemerkung (Tab. 9, Tab. 10)

Um die beiden Proben 10CuAl und 3Ni10CuAl hinsichtlich ihres Einflusses auf die Wechselwirkung zwischen NO und CO untersuchen zu können, wurden die bisher beschriebenen TDS-Experimente dahingehend fortgesetzt, daß NO und ^{13}CO während der Adsorption kombiniert wurden. In Abwandlung der bisherigen Verfahrensweise lag es nahe, NO und ^{13}CO einerseits zeitlich getrennt voneinander zu adsorbieren, oder zugleich, also in ein und derselben Adsorptionsphase anzubieten. Dasjenige Verfahren bei dem NO und ^{13}CO nacheinander adsorbiert wurden, soll im weiteren als "alternierende Adsorption" oder auch als "Doppeladsorption" bezeichnet werden; definitionsgemäß sind hierunter also zwei, direkt aufeinanderfolgende Adsorptionsphasen zu verstehen. Von diesen wiederum wird im folgenden die erste stets mit dem Begriff "Voradsorption", die zweite mit "Nachadsorption" gekennzeichnet.- Bei der gleichzeitigen Adsorption von NO und ^{13}CO wurden beide Adsorptivgase in ein und derselben Adsorptionsphase angeboten, diese Art der Adsorption wird daher auch als Gemischadsorption bezeichnet. Um die nachfolgenden thermischen Desorptionsphasen nach alternie-

render bzw. Gemischadsorption gezielt ansprechen zu können, werden diese gegebenenfalls auch mit "CO/NO-TD" (oder "NO/CO-TD") bzw. mit "Gemisch-TD" abgekürzt.

In Übereinstimmung mit den bisher beschriebenen TDS-Experimenten betrug die Temperatur bei der Adsorption 308 K, die Adsorptionsdauer lag bei 15 Minuten und vor jeder thermischen Desorptionsphase folgte stets eine 40-minütige isotherme Desorption. Abweichend von den TDS-Experimenten mit nur einem Adsorptiv wurde jedoch für jede Adsorptionsphase ein deutlich niedrigerer Partialdruck von 5 kPa gewählt um die Modifizierung der Probenoberfläche sowohl während der Adsorptions- als auch während der thermischen Desorptionsphase besser verfolgen zu können. Der niedrigere Partialdruck zielte letztlich darauf ab, Unterschiede zwischen den beiden Proben 10CuAl und 3Ni10CuAl deutlicher hervortreten zu lassen.

Grundsätzlich war bei beiden Proben mit vergleichbaren Prozessen zu rechnen, wie sie schon bei den TDS-Experimenten mit nur einem Adsorptivgas beschrieben worden waren; aus diesem Grund baut die folgende Diskussion auf den Ergebnissen der TDS-Experimente mit nur einem Adsorptiv auf. Zur Abgrenzung sollen die Adsorptionsphasen mit nur einem Adsorptiv als "Einzeladsorption" bezeichnet werden, im Unterschied zur sogenannten "Doppeladsorption", bei der NO und ^{13}CO miteinander kombiniert wurden. Im weiteren wird unter einer Adsorptionsphase stets eine des Typs verstanden, bei der NO und ^{13}CO kombiniert wurden, sofern auf

die entsprechende Einzeladsorption verwiesen werden muß, wird diese als solche ausdrücklich nochmals erwähnt.

Um die Evolutionsprodukte während der Adsorptionsphasen hinsichtlich ihrer zeitlichen Entwicklung sowohl untereinander als auch von Probe zu Probe problemlos vergleichen zu können, wurden für jede Probe alle Evolutionsprofile stets in ein und demselben Diagramm zusammengefaßt.- Geht man von den Evolutionsprofilen der Einzeladsorption aus, so hatte der kleinere Partialdruck während der TDS-Experimente mit NO und ^{13}CO starke Auswirkungen auf die Darstellung der Evolutionsprofile zur Folge. Da erwartungsgemäß die Modifizierung der Oberfläche während der Doppeladsorption deutlich langsamer erfolgte, mußte bei gleichem Abzissenmaßstab der Zeitursprung um 4 Sekunden verschoben werden, um den wesentlichen Teil der Evolutionsprofile darstellen zu können; gleichzeitig war es nötig, den Ordinatenmaßstab um den Faktor 5 zu dehnen.- Wie im Fall der Einzeladsorption wurde das Signal des jeweiligen Adsorptivgases gestrichelt in jedes Evolutionsdiagramm mit eingezeichnet, und zwar gegenüber den eigentlichen Evolutionsprofilen um den Faktor 2 hinsichtlich der Intensität gestaucht. (Allerdings nicht bei der Gemischadsorption, wo die Signale von NO und ^{13}CO in ihrer ursprünglichen Intensität dargestellt wurden).

Bei keinem der Adsorptivgase NO und ^{13}CO zeigten sich im Fall des Trägermaterials Evolutionsprodukte, zudem waren während der thermischen Desorptionsphasen auch die Desorptionsprodukte zu vernachlässigen. Da von seiten der redu-

zierten Proben grundlegendere Erkenntnisse zu erwarten waren als anhand der oxidierten Proben, wurden die Kombinationsexperimente mit NO und ^{13}CO auf die reduzierten Proben beschränkt.

Vor der Interpretation der Desorptionsspektren erweist es sich als sinnvoll, den Oberflächenzustand zu Beginn der jeweiligen thermischen Desorptionsphase anhand der vorausgegangenen Evolutionsprofile bzw. Frontdurchbrüche der Adsorptivgase zu charakterisieren. Dabei werden die Ergebnisse der Einzeladsorption vorausgesetzt, zum Teil unter dem neuen Aspekt des kleineren Adsorptivdruckes nochmals formuliert bzw. ergänzt. Um für die weitere Interpretation der Meßergebnisse eine Grundlage zu erhalten, sollen die Aussagen der TDS-Experimente mit nur einem Adsorptivgas in Form der Tabellen 9 und 10 zusammengefaßt werden.

Tab. 9 bezieht sich auf die Adsorptionsphasen und enthält für alle relevanten Adsorbentien und für beide Adsorptivgase Angaben über die primären Evolutionsprodukte und die während der Adsorptionsphasen aufgebauten Spezies. Wichtige Hinweise für die Interpretation sind in Klammern angefügt.

Tab. 10 faßt die Aussagen der thermischen Desorptionsphasen zusammen und korreliert die beobachteten Desorptionsprodukte mit den sie verursachenden Spezies an der Oberfläche. Die Temperaturbereiche der Desorption sind in Form von horizontalen Balken eingetragen, unter denen die-

ADSORBENS	ADSORPTIV: NO		N_2O		CO	CO_2
	EVOLUTION	ENDPRODUKTE	EVOLUTION	ENDPRODUKT	ENDPRODUKTE	ENDPRODUKTE
Träger/ox		$(NO_i)_{ads}$			K, Kbx	K, Kbx
10CuAl/ox (3Ni../ox)	N_2O	$(NO_i)_{ads}$			$CO-Cu^+$ BK, K, Kbx	BK, K, Kbx
Cu_2O	N_2O	Cu^{2+}, $(NO_i)_{ads}$			K	
Cu^0-Mikro-kristallit	N_2 (N_2O)	Cu^{2+}, Cu^+, CuN	N_2	Mono-schicht	$(CO-Cu^0)$	
CuNi	N_2 (N_2O)	Cu^{2+}, Cu^+, CuN Ni^{2+}, NiN	N_2	Mono-schicht!	CO-NiCu (OF-Segr.)	

Tab, 9: Evolutionsprodukte und primäre Endprodukte während der Adsorption bei RT

Abkürzungen: $(NO_i)_{ads}$: NO_{ads} = koordinativ adsorbiertes NO BK = Bikarbonate

$(NO_2)_{ads}$ = Nitrokomplexe K = Karbonate

$(NO_3)_{ads}$ = Nitratokomplexe Kbx = Karboxylate

	300 K 400 K 500 K 600 K 700 K	Temp. (K) SPEZIES
NO	I========X======I	NO-Cu^{2+}
	I========X==========I	(NO_2)-Cu^{2+}
	I-------X---------I	(NO_3)-Cu^{2+}
	300.K.....400.K.....500.K.....600.K.....700.K.....	
N_2O	I========X=====I	NO + Cu^0
	I========X=====I	NO + Cu^+
	I-------X--------I	NO + Cu^+
	300.K.....400.K.....500.K.....600.K.....700.K.....	
N_2	I========X=====I	N_2O + Cu^0
	I====X===I	+ Cu^+
	I===X====I	CuN-Zerf.
	I===X====I	NiN-Zerf.
	300.K.....400.K.....500.K.....600.K.....700.K.....	
CO	I-------X----I	CO-Cu^0
	I==========X===========I	CO-NiCu
	I==========I	CO-Cu^+
	300.K.....400.K.....500.K.....600.K.....700.K.....	
CO_2	I---------I	Red.: Cu^{2+}
	I---------X---------I	BK :Cu^{2+}
	I----------X----------I	ukK
	I----------X----------I	1zK:Cu^{2+}
	I---------X---------I	2zK:Cu^{2+}
	I---------X----------I	Kbx:Cu^{2+}
	. . . . .	SPEZIES
	300 K 400 K 500 K 600 K 700 K	

T a b . 10 : DESORPTIONSBEREICHE (K) von NO, N_2O, N_2, CO und CO_2 sowie SPEZIES, die der Desorption beim 1. Zyklus zugrundeliegen

jenigen mit Bedeutung für die Interpretation der NO/^{13}CO-Experimente dick hervorgehoben sind. Überdies ist in jedem Balken, soweit möglich, die ungefähre Lage des Desorptionsmaximums markiert.

Im folgenden sollen die TDS-Experimente mit NO und ^{13}CO abgehandelt werden, und zwar in der Weise, daß für beide Proben zunächst die Adsorptionsphasen und daran anschließend die jeweiligen thermischen Desorptionsphasen interpretiert werden. Sinn dieses Vorgehens ist es, die Wirkung des Nickelzuschlages in 3Ni10CuAl/red anhand des Vergleichs mit 10CuAl/red für jede Phase getrennt herausarbeiten zu können. Dabei wird die folgende Reihenfolge zugrunde gelegt:

Adsorptivgase (Vorads., Nachads.)		thermische Desorption	Zuordnung der Abbildungen: 10CuAl/red	3Ni10CuAl/red
1) NO	^{13}CO	TD	Abb. 30 a-c	Abb. 31 a-c
2) ^{13}CO	NO	TD	Abb. 32 a-c	Abb. 33 a-c
3) (NO+^{13}CO)-Gemisch		TD	Abb. 34 a,b	Abb. 35 a,b

Beginnend mit 10CuAl/red wird im weiteren als erstes die Voradsorption von NO diskutiert.

A) VORADSORPTION VON NO, NACHADSORPTION VON ^{13}CO UND THERMISCHE DESORPTION

1) NO-Voradsorption

a) 10CuAl/red (Abb. 30 a)

Während der Voradsorption von NO an 10CuAl/red kam es entsprechend Abb. 30 a zur Evolution von N_2O. Gegenüber der Einzeladsorption lagen charakteristische Unterschiede in den relativ geringen Intensitäten der Signale sowie in den Zeiten zu denen der Durchbruch des Adsorptivgases bzw. der Einsatz der Evolutionsprofile erfolgte.

NO-Signal:

Im Vergleich zur Einzeladsorption (Abb. 10) benötigte der Durchbruch der NO-Front deutlich mehr Zeit und das Durchbruchsprofil verlief kurz vor Erreichen des Maximalwertes geringfügig flacher.

Ein derart verzögerter Durchbruch der NO-Front wurde bei der Einzeladsorption nicht beobachtet, was auf den höheren Partialdruck bei diesem Experiment zurückgeführt wird. Im Fall der NO-Voradsorption kam es gemäß Abb. 30 a dementsprechend zu einem vergleichsweise ausgeprägten Abbau der NO-Moleküle und insgesamt zu einer langsameren Oxida-

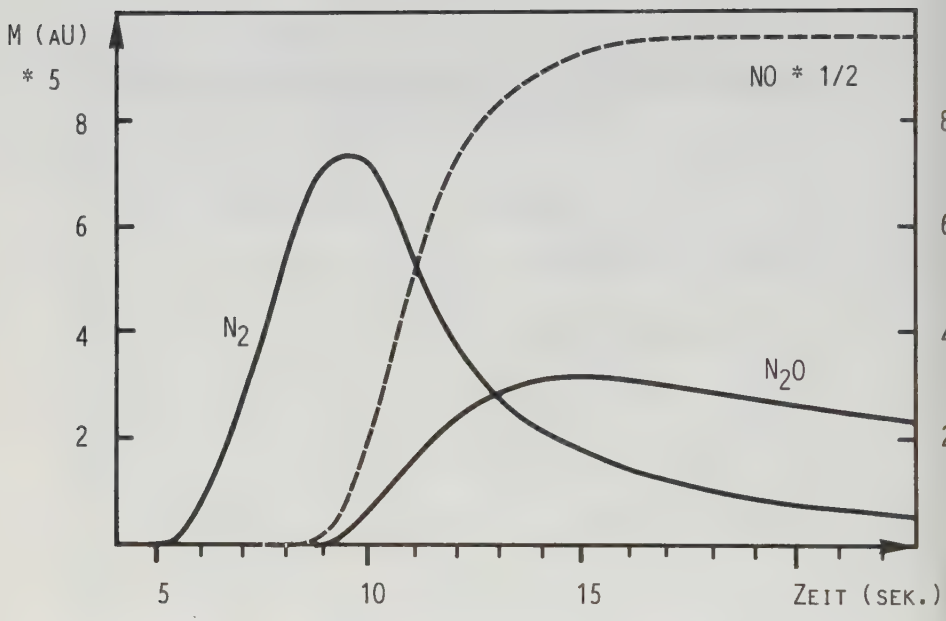


ABB. 30 A: 10CUAL/RED: NO-VORADSORPTION: EVOLUTIONSPROFILE

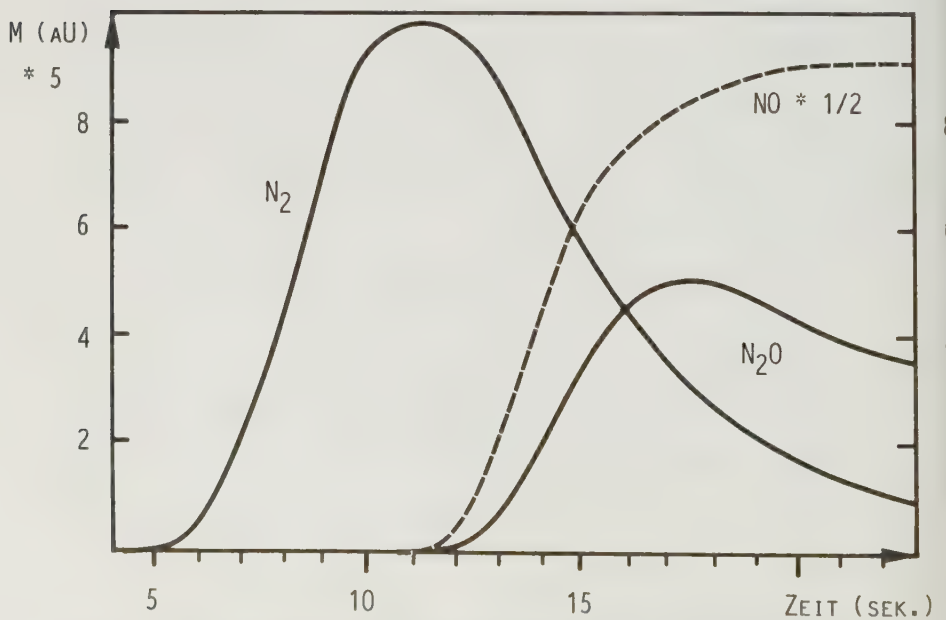


ABB. 31 A: 3NI10CUAL/RED: NO-VORADSORPTION: EVOLUTIONSPROFILE

tion der Oberfläche, wie beispielsweise auch die Tatsache erkennen läßt, daß das Durchbruchsprofils von NO wesentlich später seinen maximalen Wert erreichte. Eine Abnahme der Registrierempfindlichkeit des Multipliers wurde bei dem relativ niederen Partialdruck von NO (5 kPa) nicht beobachtet und war im übrigen auch bei keiner der noch zu behandelnden Adsorptionsphasen festzustellen.

N_2-Evolution:

Wie im Fall der Einzeladsorption (Abb. 13 b) erfolgte der Einsatz der N_2-Evolution etwa 5 Sekunden nach Beginn der Adsorptionsphase und war daher weitgehend unabhängig vom NO-Partialdruck. Nimmt man, wie bei der Einzeladsorption dargelegt, eine Abhängigkeit der N_2-Evolution von metallischem Kupfer an, so folgt, daß NO auch bei der NO-Voradsorption bereitwillig an der Oberfläche der Kupferkristallite dissoziierte und der dabei entstandene atomare Stickstoff rasch rekombinierte. Das gegenüber der Einzeladsorption deutlich breitere und langsamer abfallende Evolutionsprofil von N_2 zeigt damit eine höhere Beständigkeit des metallischen Kupfers an, was einer langsameren Oxidation der Probenoberfläche gleichkommt. Gegen Ende der NO-Voradsorption war die N_2-Evolution wie bei der Einzeladsorption allerdings vollständig erloschen, was auf einen vergleichbaren Endzustand der Oberfläche hinweist.

N_2O-Evolution:

Der Einsatz der N_2O-Evolution erfolgte gleichzeitig mit dem Durchbruch der NO-Front und war damit gegenüber der N_2-Evolution deutlich verzögert. Wie bei der Einzeladsorption (Abb. 13 a) war die Evolution von N_2O daher sowohl mit NO in der Gasphase als auch mit einer schon merklich oxidierten Oberfläche korreliert. Dementsprechend liegt es nahe, die Entstehung von N_2O zu Beginn der Adsorptionsphase mit der Einwirkung von NO auf adsorbierten Stickstoff zu erklären und nachfolgend auf die Oxidation von Cu^+ zurückzuführen.

Abweichend von der Einzeladsorption zeigten sich jedoch auch charakteristische Unterschiede, die vornehmlich in der relativen Intensität des N_2O-Evolutionsprofils lagen: In Relation zur N_2-Evolution war die Evolution von N_2O deutlich schwächer und die Abnahme in Richtung großer Adsorptionszeiten erfolgte wesentlich langsamer. Damit dürfte gegenüber der Einzeladsorption jede der beiden oben angesprochenen Alternativen in der Entstehung von N_2O über einen längeren Zeitraum hinweg wirksam gewesen sein. Insgesamt ist jedoch anzunehmen, daß die Oxidation der Kupferkristallite in stärkerem Maße auf oberflächennahe Bereiche beschränkt blieb als bei der Einzeladsorption. Da die N_2O-Evolution aber auch im vorliegenden Fall schließlich vernachlässigbar klein wurde, muß letztlich von einer vergleichbaren Oberfläche wie nach der Einzeladsorption ausgegangen werden.

b) 3Ni10CuAl/red (Abb. 31 a)

Um speziell die Wirkung des Nickelzuschlages in 3Ni10CuAl/red herausarbeiten zu können, sollen die Profile der Abb. 31 a in Gegenüberstellung zu denjenigen der Abb. 30 a von 10CuAl/red abgehandelt werden.

NO-Signal:

Die bereits bei 10CuAl/red beobachteten Merkmale des NO-Profils, wie beispielsweise ein verspäteter Durchbruch und ein abgeflachter Anstieg, traten bei 3Ni10CuAl/red noch verstärkt in den Vordergrund. Wie bei der Einzeladsorption wird daher gefolgert, daß als Folge einer vergleichsweise großen Dispersion der Kupfer/Nickel-Legierungsteilchen der metallische Charakter der Oberfläche gegenüber 10CuAl/red langlebiger war.

N_2-/N_2O-Evolution:

Ein dauerhafterer metallischer Charakter der Oberfläche war auch dem Evolutionsprofil von N_2 zu entnehmen, das im Vergleich zur nickelfreien Probe auffallend breiter und intensiver war. Abb. 31 a zeigt damit, daß der Mechanismus der N_2-Bildung im Fall von 3Ni10CuAl/red gegenüber 10CuAl/red sowohl effizienter als auch langlebiger war und daher elementares Kupfer sehr wahrscheinlich über einen längeren Zeitraum in metallischer Form an der Oberfläche anzutreffen war.- Das Evolutionsprofil von N_2O war gemäß

Abb. 31 a insbesondere im Bereich des Maximums gegenüber 10CuAl/red zusätzlich intensiviert. Es wird angenommen, daß diese Intensivierung mit der verstärkten Dissoziation von NO zusammenhing, die ihrerseits eine Folge der hohen Präferenz von Nickel gegenüber Sauerstoff war (Lit. 158,160-162). Im Vergleich zur nickelfreien Probe wurden daher mehr Cu^+-Zentren ausgebildet, deren Oxidation mit NO zu der beobachteten, verstärkten Evolution von N_2O führte. Gegen Ende der Adsorptionsphase wurde die Evolution von N_2O wie bei der nickelfreien Probe erwartungsgemäß vernachlässigbar klein, weshalb von einer weitgehend vergleichbaren Oberfläche der beiden Proben zu Beginn der thermischen Desorptionsphase ausgegangen wird.

2) ^{13}CO-Nachadsorption

Weder bei 10CuAl/red noch bei 3Ni10CuAl/red wurde während der Nachadsorption von ^{13}CO eine Evolution von NO, N_2 oder N_2O beobachtet. Ein Abbau von Oberflächenspezies aus der NO-Voradsorption, wie beispielsweise von NO-Cu^{2+} oder von stickstoffhaltigen Oberflächenkomplexen durch ^{13}CO fand demnach sehr wahrscheinlich nicht statt; im besonderen bedeutet dies, daß voradsorbiertes NO durch ^{13}CO offenbar nicht verdrängt wurde (Lit. 202-205).

a) 10CuAl/red (Abb. 30 b)

^{13}CO-Signal:

Gegenüber der Einzeladsorption von CO wurde eine deutlich flachere Form des Durchbruchsprofils registriert, dessen Einsatz zudem später erfolgte. Da überdies eine relativ intensive Evolution von $^{13}CO_2$ festgestellt wurde, kam es bei der Nachadsorption von ^{13}CO offenbar zu einer Wechselwirkung mit Oberflächenspezies, bei der ^{13}CO zu $^{13}CO_2$ oxidiert und als Folge dieses Ereignisses das Durchbruchsprofil modifiziert wurde. Grundsätzlich mußten hierfür Oberflächenspezies verantwortlich sein, die nur nach der Voradsorption von NO an der Oberfläche vorlagen und die für ^{13}CO direkt zugänglich waren. Für eine Wechselwirkung mit ^{13}CO dürften adsorbiertes NO und Oberflächenkomplexe aus der Voradsorption von NO weniger in Frage gekommen sein (Lit. 203,206), während adsorbiertem Stickstoff und adsorbiertem Sauerstoff eine weitaus größere Rolle zuerkannt werden muß, wie im übrigen auch die thermischen Desorptionsphasen zeigten. Abhängig vom Zeitpunkt der Adsorptionsphase wurde gegenüber der Einzeladsorption prozentual mehr an Adsorptivgas abgebaut und damit die Form des Durchbruchsprofils abgeflacht. Es ist anzunehmen (Lit.131), daß vor allem die beiden folgenden Reaktionsgleichungen bei der ^{13}CO-Nachadsorption eine wesentliche Rolle spielten:

$$N_{ads} + {}^{13}CO \quad == \quad N^{13}CO_{ads} \qquad \text{(Gl. 24)}$$

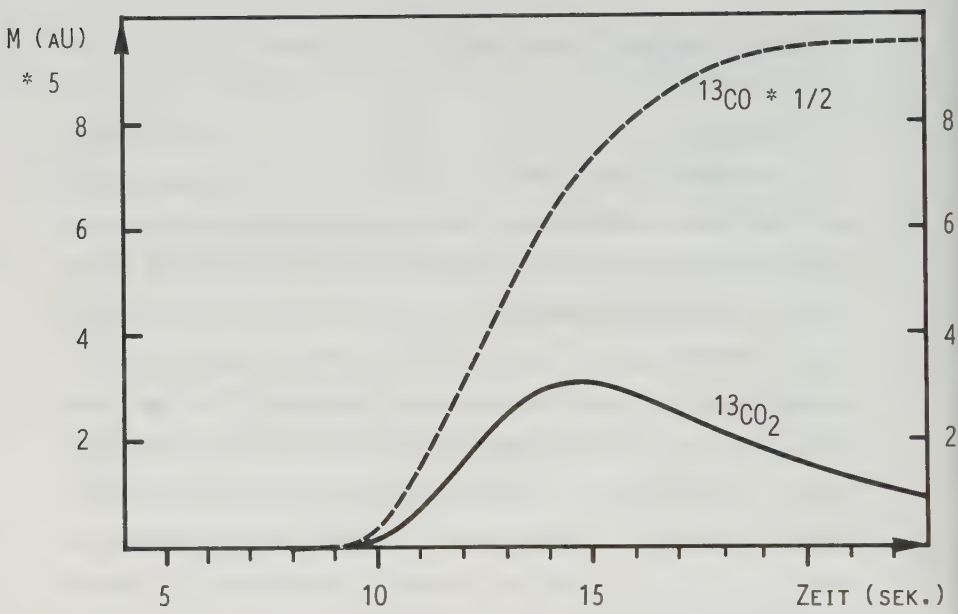


ABB. 30 B: 10CUAL/RED: ^{13}CO-NACHADSORPTION: $^{13}CO_2$-EVOLUTIONSPROFIL

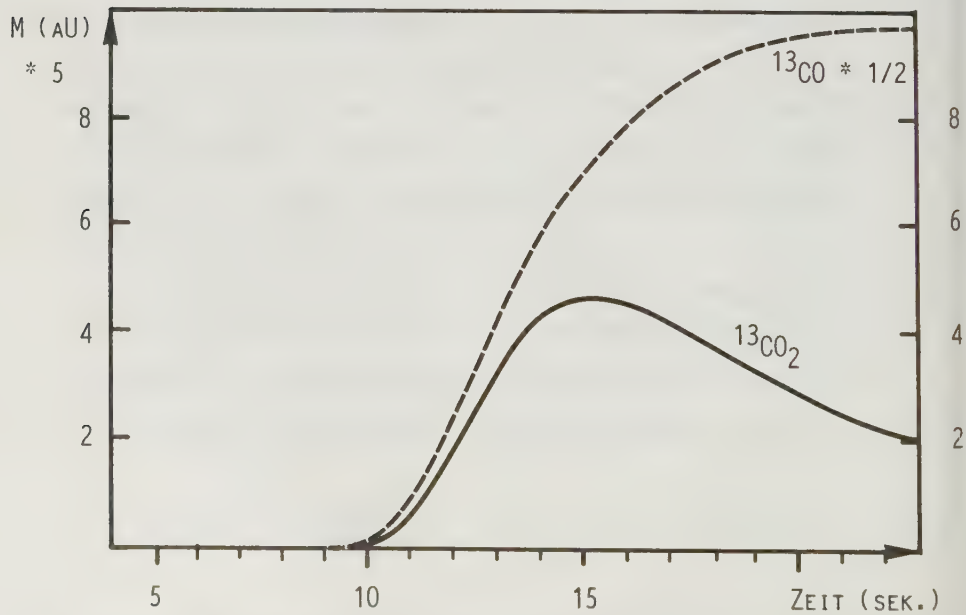


ABB. 31 B: 3NI10CUAL/RED: ^{13}CO-NACHADSORPTION: $^{13}CO_2$-EVOLUTIONSPROFI

$$^{13}CO + 2\ Cu^{2+}O^{2-} == {}^{13}CO_2 + Cu^{+}{}_2O^{2-} \quad (a)$$
$$^{13}CO + Cu^{+}{}_2O^{2-} == {}^{13}CO_2 + 2\ Cu^{0} \quad (b)$$

$$^{13}CO + CuO == {}^{13}CO_2 + Cu^{0} \quad (Gl.25)$$

Insbesondere der Entstehung von adsorbiertem Isocyanat ($N^{13}CO_{ads}$) entsprechend Gl.24 kam sehr wahrscheinlich eine entscheidende Bedeutung zu, wie bei der Interpretation der thermischen Desorptionsphasen noch näher ausgeführt werden wird. Zunächst jedoch soll die $^{13}CO_2$-Evolution abgehandelt werden.

<u>$^{13}CO_2$-Evolution:</u>

Wie Abb. 30 b deutlich zeigt, zeichnete sich das Evolutionsprofil von $^{13}CO_2$ bereits vor Erreichen des maximalen ^{13}CO-Signalwertes durch ein relativ intensives Maximum aus, fiel danach aber rasch auf Null ab, obwohl während der gesamten Adsorptionsphase laufend ^{13}CO angeboten wurde. Zudem war die Evolution von $^{13}CO_2$ offenbar an die Existenz von ^{13}CO in der Gasphase gebunden, wie dem gleichzeitigen Einsatz der $^{13}CO_2$-Evolution und dem Durchbruch des ^{13}CO-Profils zu entnehmen ist. Da eine Evolution von CO_2 bei keiner der bisher behandelten Einzeladsorptionsphasen gefunden worden war, mußte bei der Entstehung von $^{13}CO_2$ eine Spezies aus der NO-Voradsorption beteiligt gewesen sein. Wie die Existenz des Maximums in der $^{13}CO_2$-Evolution zeigt, hatte diese Spezies einerseits zwar die Entstehung von

$^{13}CO_2$ direkt zur Folge, andererseits wurde sie dabei aber relativ rasch abgebaut und nicht mehr ersetzt. Es ist daher naheliegend, adsorbierten Sauerstoff aus der NO-Voradsorption als Ursache der $^{13}CO_2$-Evolution anzunehmen und einen Mechanismus entsprechend Gl. 25 a bzw. b anzusetzen.

Für die Entstehung von $^{13}CO_2$ sind prinzipiell zwar noch andere Möglichkeiten denkbar, jedoch müssen sie alle sukzessive ausgeschlossen werden, teils aus Gründen der Adsorptionstemperatur, teils weil eine gleichzeitige Evolution von $^{13}CO_2$ und N_2 nicht beobachtet wurde. Beispielsweise war eine Entstehung von $^{13}CO_2$ bei Raumtemperatur nicht dadurch möglich, daß Oberflächenkarbonate abgebaut wurden, andernfalls hätte bereits während der Einzeladsorption eine Evolution von CO_2 beobachtet werden müssen. Desgleichen war bei der gewählten Adsorptionstemperatur wegen der fehlenden Evolution von N_2 auch die Umsetzung von ^{13}CO und N_2O gemäß Gl. 26 unwahrscheinlich (Lit. 207,208):

$$^{13}CO + N_2O \;==\; ^{13}CO_2 + N_2 \qquad \text{(Gl.26)}$$

Aus dem gleichen Grund konnte auch der Abbau von Isocyanat durch adsorbiertes NO nicht in Frage kommen (Lit. 16):

$$N^{13}CO_{ads} + NO_{ads} \;==\; N_2^{gas} + {}^{13}CO_2^{gas} \qquad \text{(Gl.27)}$$

Wie in Gl.25 angegeben, ist die $^{13}CO_2$-Evolution also sehr wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß adsorbierter Sauerstoff aus der NO-Voradsorption durch ^{13}CO in Form von $^{13}CO_2$ von der Oberfläche entfernt wurde. Dieser Prozeß dürfte relativ rasch und gründlich erfolgt sein, wie das frühzeitige Erscheinen des $^{13}CO_2$-Evolutionsmaximums und der rasche Abfall des Evolutionsprofils zeigen. Als Konsequenz hieraus wurden im Verlauf der ^{13}CO-Nachadsorption offenbar diejenigen Zentren wieder zugänglich gemacht die zuvor durch Sauerstoff blockiert worden waren.

b) 3Ni10CuAl/red (Abb. 31 b)

^{13}CO-Signal:

Entgegen der zunächst gehegten Erwartung war eine Verzögerung des ^{13}CO-Durchbruchs gegenüber 10CuAl/red nicht festzustellen, überdies wich der Verlauf des Durchbruchsprofils nur unwesentlich von demjenigen der nickelfreien Probe ab. Da ferner ein mit Abb. 30 b qualitativ übereinstimmendes Evolutionsprofil von $^{13}CO_2$ beobachtet wurde, wird gefolgert, daß Nickel nur indirekt an den Vorgängen bei der ^{13}CO-Nachadsorption beteiligt war. Obwohl im Fall reduzierter Kupfer/Nickel-Legierungsteilchen grundsätzlich mit einer Oberflächensegregation von Nickel zu rechnen war (Lit.157-159,209), scheint diese nach der Voradsorption von NO nicht mehr möglich gewesen zu sein. Allem Anschein nach

waren die Kupfer/Nickel-Legierungsteilchen am Ende der NO-Voradsorption also hinreichend stark oxidiert, um insbesondere eine durch ^{13}CO induzierte Oberflächensegregation von Nickel (Lit. 192-194) bei der nachfolgenden ^{13}CO-Adsorption zu unterbinden.

<u>$^{13}CO_2$-Evolution:</u>

Entsprechend den Abb. 30 b und 31 b unterschied sich das $^{13}CO_2$-Evolutionsprofil von 3Ni10CuAl/red von demjenigen der nickelfreien Probe nur durch die etwa 1,5 mal so große Intensität. Es ist daher naheliegend, für die Entstehung von $^{13}CO_2$ gemäß den Gl. 25 a und b die Reduktion ionischer Kupferzentren zu fordern, woraus (bei gleichem Angebot an ^{13}CO) für 3Ni10CuAl/red eine vermehrte Anzahl dieser Zentren bzw. ein erhöhter Gehalt an adsorbiertem Sauerstoff folgt. Die insgesamt eluierte, gegenüber 10CuAl/red erhöhte Menge an $^{13}CO_2$ stellt damit einen weiteren Hinweis auf vergleichsweise kleine Abmessungen der Kupfer/Nickel-Legierungsteilchen dar, wonach bei gleicher Gesamtmetallbeladung die Dispersion der Kupfer/Nickel-Legierungsteilchen gegenüber den reinen Kupferkristalliten größer war.

3) Thermische Desorption nach NO-Vor- und ^{13}CO-Nachadsorption. (NO/CO-TD).

a) 10CuAl/red (NO/CO-TD): Abb. 30 c

Da alle Desorptionsprodukte letztlich durch die Vorbehandlung während der Adsorptionsphasen festgelegt sein mußten, sollen vor der Interpretation der Desorptionsprofile zunächst die wichtigsten Oberflächenspezies zusammengefaßt werden, wie sie zu Beginn der thermischen Desorptionsphase an der Oberfläche anzutreffen waren. Dementsprechend dürfte, wie bei der Einzeladsorption von NO, auch die NO-Voradsorption zur Bildung von Cu^{2+}-Ionen geführt haben sowie zu adsorbiertem Stickstoff bzw. zu CuN-Komplexen an der Oberfläche. Im Verlauf der ^{13}CO-Nachadsorption war daher unter anderem die Bildung von Isocyanat zu erwarten (Gl.24) sowie eine Adsorption von ^{13}CO an Cu^{+}-Zentren. Ferner war an der Oberfläche mit adsorbiertem NO zu rechnen sowie teilweise auch mit Nitrokomplexen, während sauerstoffreiche Komplexe wie insbesondere $(NO_3)_{ads}$, möglicherweise auch Karbonate und Bikarbonate infolge des relativ niederen Oxidationsgrades eher in der Minderheit gewesen sein dürften.

Desorptionsprofile von 10CuAl/red (Abb. 30 c)

Wie Abb. 30 c zeigt, führte die thermische Desorption nach NO-Vor- und ^{13}CO-Nachadsorption lediglich zu den De-

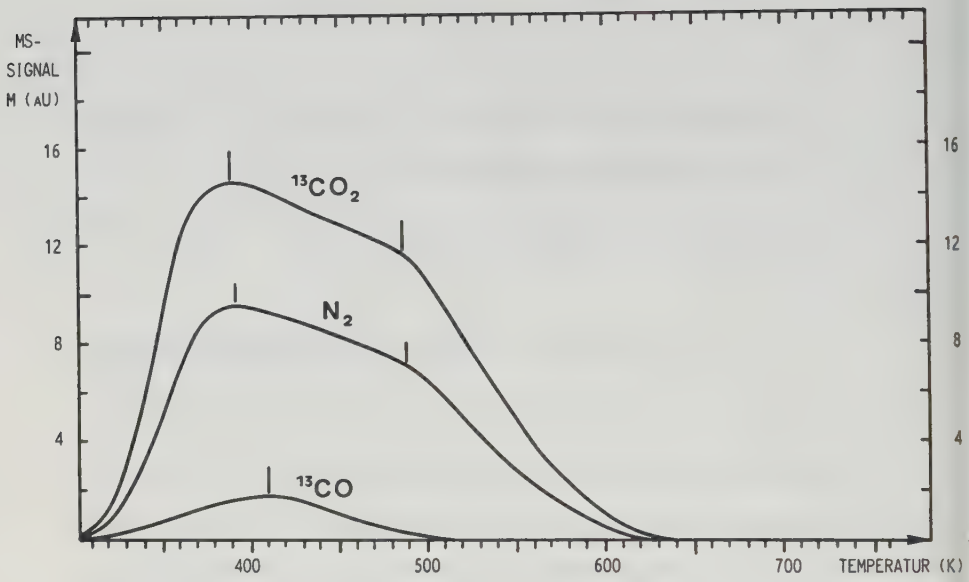


ABB. 30 C: 10CUAL/RED: DESORPTIONSPROFILE NACH DER NO/^{13}CO-ADSORPTION

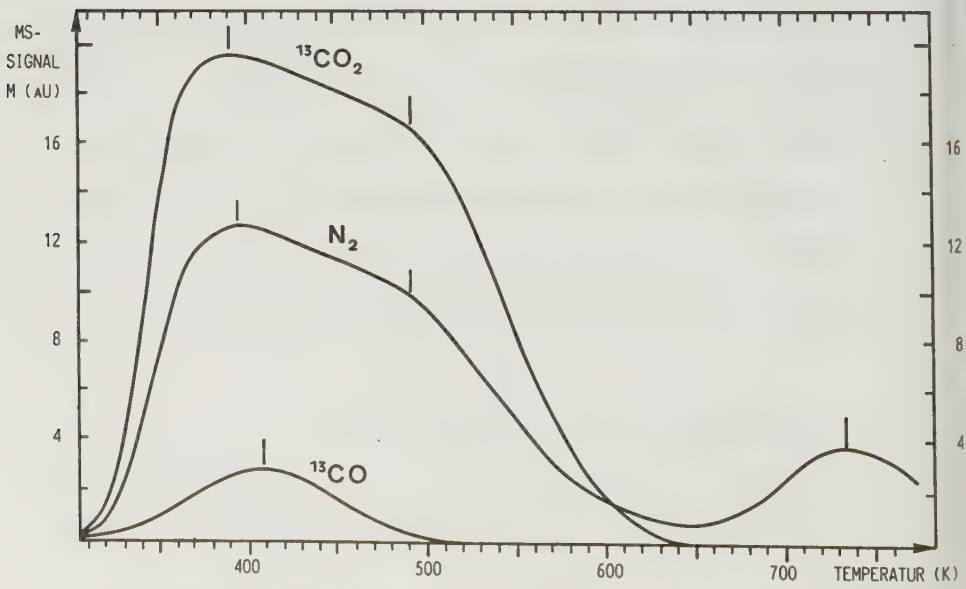


ABB. 31 C: 3NI10CUAL/RED: DESORPTIONSPROFILE NACH DER NO/^{13}CO-ADSORPTION

sorptionsprodukten N_2 und $^{13}CO_2$ sowie geringfügig auch zur Desorption von ^{13}CO. Infolge des einfacheren Desorptionsprofils von ^{13}CO soll dieses als erstes abgehandelt werden.

^{13}CO-Desorptionsprofil:

Beginnend bei Raumtemperatur wurde gemäß Abb. 30 c eine relativ schwache Desorption von ^{13}CO bis etwa 500 K registriert. Da zudem das Maximum des Desorptionsprofils bei etwa 410 K lag, handelte es sich entsprechend Tab. 10 sehr wahrscheinlich um eine Desorption von ^{13}CO aus der Spezies ^{13}CO-Cu^+. Es ist anzunehmen, daß die zugehörigen Cu^+-Zentren erst bei der Nachadsorption von ^{13}CO gebildet und mit ^{13}CO belegt worden waren, da die Adsorption von NO an der Oberfläche der Kupferkristallite stets zu Cu^{2+} führte. Die Existenz der ^{13}CO-Desorption nach NO-Vor- und ^{13}CO-Nachadsorption stellt damit einen Hinweis dafür dar, daß während der ^{13}CO-Nachadsorption Cu^{2+}-Zentren gemäß Gl. 25 a zu Cu^+-Zentren reduziert worden waren.

Thermische Desorption von N_2 und $^{13}CO_2$:

Bemerkenswerterweise erfolgte die Desorption von N_2 und $^{13}CO_2$ auffallend synchron zueinander. Berücksichtigt man die unterschiedlichen Ionisierbarkeiten von N_2 und $^{13}CO_2$ (vgl. Tab. 1), so muß die Desorption von N_2 und $^{13}CO_2$ auf einen Prozeß zurückgeführt werden, bei dem N_2 und $^{13}CO_2$ gleichzeitig und überdies im Verhältnis 1:1 entstanden. Es bietet sich daher an (Lit. 16), die Desorption von N_2 und

$^{13}CO_2$ mit dem Abbau von adsorbiertem Isocyanat durch desorbierendes NO zu begründen:

$$N^{13}CO_{ads} + NO_{des} == N_2^{gas} + {}^{13}CO_2^{gas} \qquad (Gl.28)$$

Für den Ablauf dieser Reaktion scheint eine höhere Temperatur nötig gewesen zu sein, da eine Evolution von N_2 und $^{13}CO_2$ entsprechend Gl.27 bei der ^{13}CO-Nachadsorption nicht beobachtet worden war. Eine weitere Voraussetzung war offenbar die Desorption von NO, da die Desorptionsstrukturen bei 390 K und 490 K genau dort lagen, wo mit einer maximalen Desorptionsrate von NO aus den Spezies $NO-Cu^{2+}$ bzw. NO_2-Cu^{2+} zu rechnen war (vgl. Abb. 14). Die Desorptionsstrukturen von N_2 und $^{13}CO_2$ bei 490 K sind erwartungsgemäß nur als Schulter ausgebildet, was in einer (als Folge des niedrigeren Oxidationsgrades) vergleichsweise geringen Konzentration an Nitrokomplexen begründet gewesen sein dürfte. Die Voraussetzung der NO-Desorption für den Abbau des Isocyanats deutet ferner darauf hin, daß beide Reaktionspartner in ihrer adsorbierten Form füreinander offenbar nicht besonders gut zugänglich und weitgehend immobil waren.

Besondere Umstände bei der thermischen Desorption nach NO-Vor- und ^{13}CO-Nachadsorption an 10CuAl/red waren dadurch gegeben, daß eine Desorption von N_2 aus dem Zerfall von CuN-Komplexen (Lit.132,210) nicht zu beobachten war. Es wird daher gefolgert, daß adsorbierter Stickstoff bzw. die

CuN-Komplexe aus der NO-Voradsorption im Verlauf der ^{13}CO-Nachadsorption quantitativ zum Aufbau von Isocyanat herangezogen worden waren.

Eine weitere Besonderheit lag in der fehlenden N_2O-Desorption, die bei der thermischen Desorption nach der Einzeladsorption von NO recht deutlich zu beobachten gewesen war. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß NO bevorzugt für den Abbau des Isocyanats verbraucht wurde und im vorliegenden Fall für die Oxidation von schwerer zugänglichem elementarem Kupfer nicht, oder nur sehr eingeschränkt zur Verfügung stand.

Andererseits deutet die Abwesenheit einer Desorption von N_2O aber auch darauf hin, daß das Isocyanat wahrscheinlich nicht an Kupfer, wie z.B. in der Form $CuN^{13}CO$ (Lit. 211,212) adsorbiert war: In diesem Fall hätte der Abbau durch NO gemäß Gl. 29 vermutlich zur Bildung von elementarem Kupfer geführt (Lit. 16) und dieses hätte unter Entstehung von N_2O weiter oxidiert werden können.

$$Cu^{13}NCO + NO \;==\; Cu + N_2 + {}^{13}CO_2 \qquad (Gl.29)$$

In Übereinstimmung mit Untersuchungen an geträgerten Katalysatoren, basierend auf Cr (Lit. 206,213,214), Pt (Lit. 215,216) und Rh (Lit. 217) wird daher eine Adsorption des Isocyanats am Trägermaterial angenommen.

b) 3Ni10CuAl/red (NO/CO-TD): Abb. 31 c

Zu Beginn des TDS-Experimentes lagen an der Oberfläche von 3Ni10CuAl/red metallische Kupferkristallite wie bei der nickelfreien Probe sowie Kupfer/Nickel-Legierungsteilchen vor. Dementsprechend waren zu Beginn der thermischen Desorptionsphase Oberflächenspezies wie bei 10CuAl/red zu erwarten sowie Spezies, die auf die Anwesenheit der Kupfer/Nickel-Legierungsteilchen zurückzuführen waren. Wie die Diskussion der Adsorptionsphasen mit NO gezeigt hatte, war gegenüber 10CuAl/red also mit NiN-Komplexen (Lit. 132) zu rechnen sowie mit einem erhöhten Gehalt der Probe an Cu^+ und an Cu^{2+}.

Desorptionsprofile von 3Ni10CuAl/red (Abb. 31 c)

Analog zu 10CuAl/red kam es auch bei 3Ni10CuAl/red zur Desorption von ^{13}CO, N_2 und $^{13}CO_2$, allerdings mit deutlich höherer Intensität als bei der nickelfreien Probe.

^{13}CO-Desorptionsprofil:

Die Form des ^{13}CO-Desorptionsprofils und die Lage des Maximums stimmten entsprechend Abb. 31 c und 30 c weitgehend mit 10CuAl/red überein, weshalb die Desorption von ^{13}CO auf die Spezies ^{13}CO-Cu^+ zurückgeführt wird. Wie die erhöhte Intensität der ^{13}CO-Desorption jedoch bestätigt, war der Gehalt an Cu^+ offenbar deutlich größer.

Thermische Desorption von N_2 und $^{13}CO_2$

Unterhalb 600 K erfolgte in gleicher Weise wie bei 10CuAl/red eine synchrone Desorption von N_2 und $^{13}CO_2$ im Verhältnis 1:1. Es ist daher naheliegend auch hier den Abbau von adsorbiertem Isocyanat durch desorbierendes NO entsprechend Gl.28 als Ursache anzunehmen und die in Abb. 31 c erhöhten Intensitäten der Desorptionsprofile mit der Konzentration der Reaktionspartner zu begründen. Sehr wahrscheinlich war zu Beginn der thermischen Desorptionsphase gegenüber 10CuAl/red sowohl der Gehalt an Isocyanat als auch der an adsorbiertem NO erhöht: Einerseits wies eine gegenüber der nickelfreien Probe intensivierte N_2-Evolution während der NO-Voradsorption auf eine gleichfalls intensivierte NO-Dissoziation hin, andererseits besaßen die Kupfer/Nickel-Legierungsteilchen eine Depotwirkung hinsichtlich der thermischen Desorption von NO: Dementsprechend führte der erhöhte Gehalt der Probe an Cu^{2+}-Zentren über die Spezies NO-Cu^{2+} zu einer größeren Adsorptionskapazität für NO.

Gegenüber 10CuAl/red zeigte sich oberhalb 600 K eine charakteristische, zusätzliche Desorption von N_2, die bei der thermischen Desorption nach der Einzeladsorption auf den Zerfall von Komplexen der Form NiN zurückgeführt worden war. Ein solcher Zerfall dürfte auch im vorliegenden Fall stattgefunden und diesen Anteil der N_2-Desorption verursacht haben. Dies bedeutet andererseits aber auch, daß adsorbierter Stickstoff der an Nickel gebunden war, zusammen

mit ^{13}CO nur unwesentlich zur Bildung von Isocyanat mit beigetragen haben konnte. Wenn dagegen Kupfer der Bindungspartner war, so muß entsprechend der minimalen N_2-Desorption zwischen 690 K und 780 K offenbar sogar von einer quantitativen Umwandlung ausgegangen werden. Es kann vermutet werden, daß für dieses unterschiedliche Verhalten die Eigenschaft von Kupfer, als einwertiger Bindungspartner aufzutreten eine Rolle spielte und Isocyanat möglicherweise in der Form $Cu^+N^{13}CO^-$ vorübergehend stabilisiert worden war (Lit. 211,212).

Wie die obigen Überlegungen zeigen, führte die Reihenfolge der Adsorption von NO und ^{13}CO zu grundlegenden Aussagen über die Wechselwirkung zwischen NO und ^{13}CO an der jeweiligen Probenoberfläche. Aus diesem Grund wurde diese Reihenfolge umgekehrt, ansonsten aber alle Bedingungen wie beispielsweise Partialdruck, Adsorptionstemperatur und -dauer beibehalten. Im folgenden sollen die Ergebnisse dieses modifizierten Zyklus (^{13}CO-Voradsorption, NO-Nachadsorption und thermische Desorption) für beide Proben diskutiert werden.

B) VORADSORPTION VON ^{13}CO, NACHADSORPTION VON NO UND THERMISCHE DESORPTION

1) Voradsorption von ^{13}CO

Wie bei der CO-Einzeladsorption wurden weder bei 10CuAl/red noch bei 3Ni10CuAl/red neben dem Durchbruchsprofil von ^{13}CO Evolutionsprodukte beobachtet. Allerdings ergaben sich zwischen beiden Proben hinsichtlich des Durchbruchsprofils doch merkliche Abweichungen, die im folgenden diskutiert werden sollen.

a) 10CuAl/red (Abb. 32 a)

Im Vergleich zur Einzeladsorption von CO zeigte das ^{13}CO-Durchbruchsprofil der Abb. 32 a geringe Unterschiede, die beispielsweise in einem etwas späteren Einsatz sowie in einem mehr abgeflachten Verlauf lagen. Die Ursache hierfür muß letztlich in dem kleineren Partialdruck von ^{13}CO gelegen haben, wonach für ein bestimmtes ^{13}CO-Molekül (am Trägermaterial) prozentual mehr Adsorptionsplätze zur Verfügung standen als bei der Einzeladsorption.

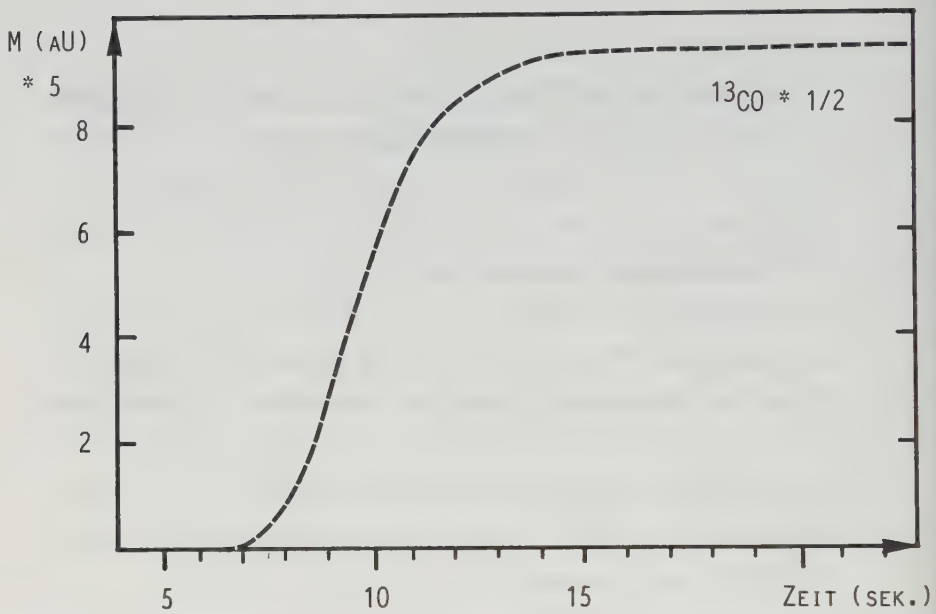


Abb. 32 a: 10CuAl/red: ^{13}CO-Voradsorption: ^{13}CO-Durchbruchsprofil

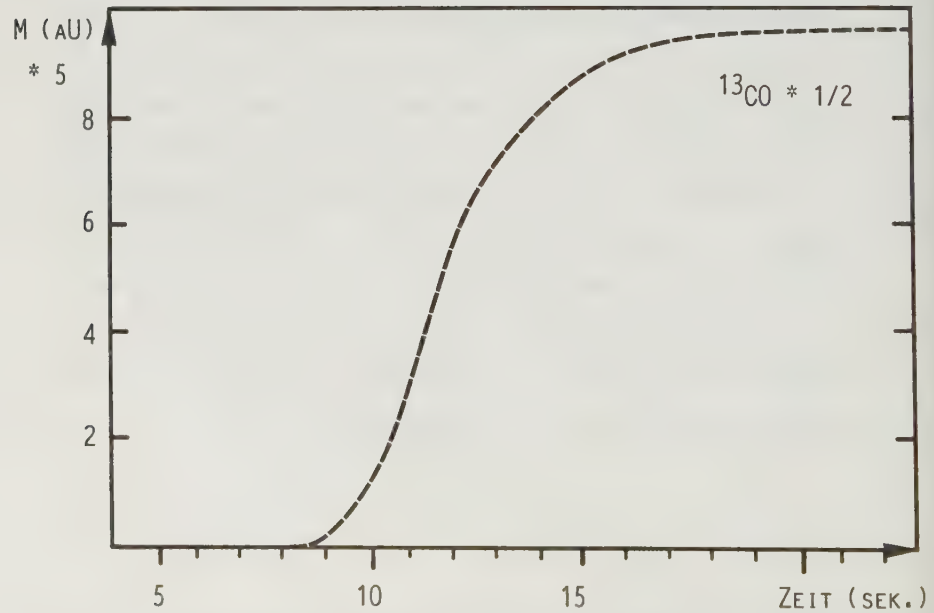


Abb. 33 a: 3Ni10CuAl/red: ^{13}CO-Voradsorption: ^{13}CO-Durchbruchsprofil

b) 3Ni10CuAl/red (Abb. 33 a)

Die bei 10CuAl/red andeutungsweise gefundenen Abweichungen vom CO-Durchbruchsprofil der Einzeladsorption traten im Fall von 3Ni10CuAl/red deutlicher hervor. Der Grund für diese Abweichungen muß im spezifischen Unterschied zwischen beiden Proben gelegen haben, war also mit der Existenz der Kupfer/Nickel-Legierungsteilchen verbunden. Diese adsorbierten (entsprechend den Ergebnissen aus der Einzeladsorption) die ^{13}CO-Moleküle offenbar in deutlich höherem Maße als die metallischen Kupferkristallite, so daß der Durchbruch von ^{13}CO gegenüber 10CuAl/red behindert war. Demzufolge setzte das Durchbruchsprofil bei 3Ni10CuAl/red einerseits später ein und mündete zum anderen flacher in den Maximalwert.

2) NO-Nachadsorption

a) 10CuAl/red (Abb. 32 b)

Wie im Fall der NO-Voradsorption (Abb. 30 a) kam es auch bei der NO-Nachadsorption an der nickelfreien Probe zu einem zeitlich verzögerten Durchbruch des NO-Profils sowie zu einer Evolution von N_2 und N_2O.

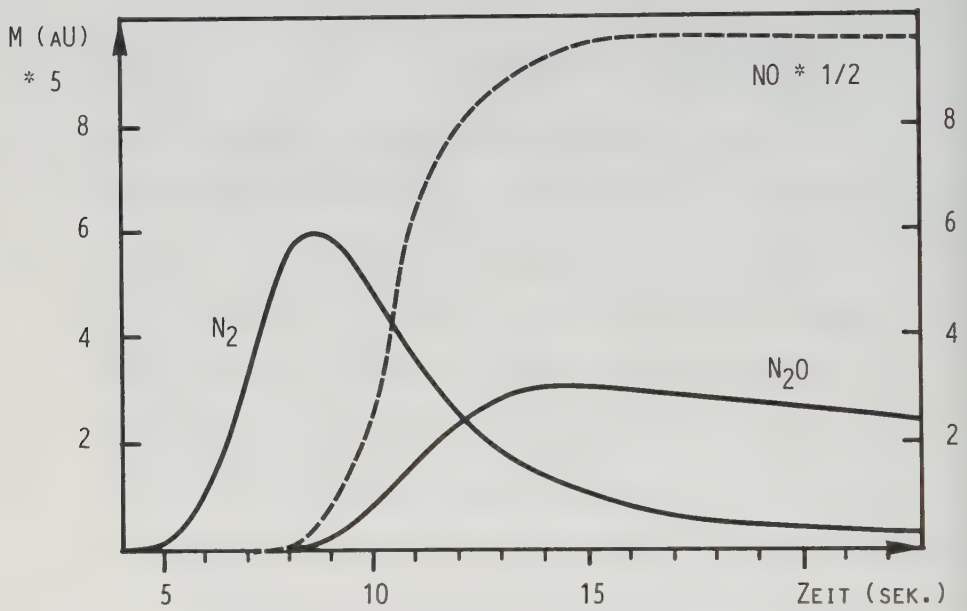


Abb. 32 b: 10CuAl/red: NO-Nachadsorption: Evolutionsprofile

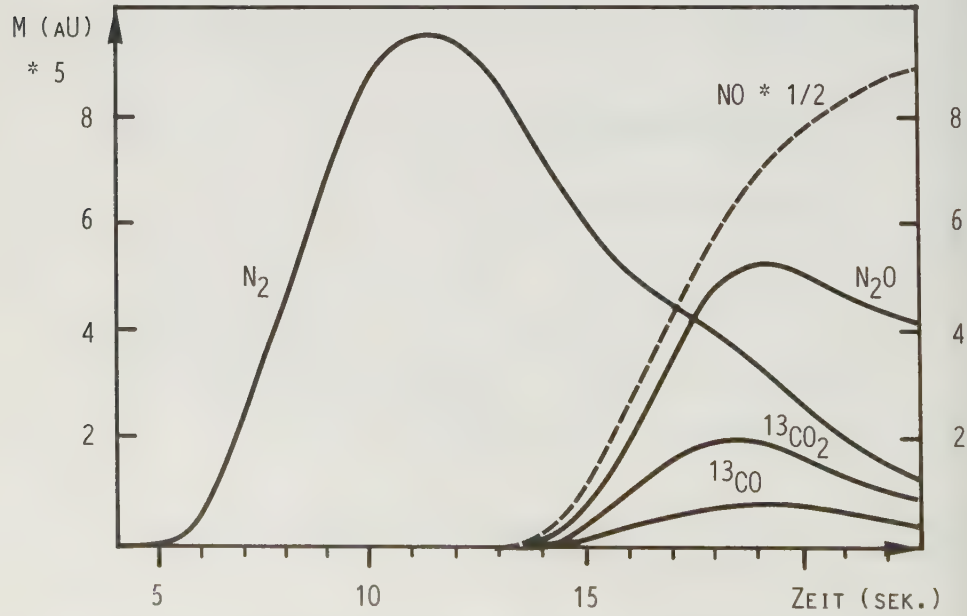


Abb. 33 b: 3Ni10CuAl/red: NO-Nachadsorption: Evolutionsprofile

NO-Signal:

Vergleicht man das NO-Durchbruchsprofil der Abb. 32 b (NO-Nachadsorption) mit demjenigen der Abb. 30 a (NO-Voradsorption), so stellt man eine weitgehende Übereinstimmung hinsichtlich Lage und Form fest. Da in beiden Fällen NO in der gleichen Weise und mit dem gleichen Partialdruck angeboten worden war, bedeutet dies, daß sowohl während der NO-Nachadsorption als auch während der NO-Voradsorption von der Probe zu jedem Zeitpunkt etwa gleich viel NO aus der Gasphase entnommen worden war.

N_2O-Evolution:

Einen weiteren Hinweis dafür, daß bei der Nachadsorption wie auch bei der Voradsorption von NO der Verbrauch an NO in jedem Stadium der Adsorptionsphase ungefähr gleich groß war, liefert die weitgehende Übereinstimmung der beiden zugehörigen Evolutionsprofile von N_2O (Abb. 32b, 30a). Diese zeigen ferner, daß die N_2O-Evolution auch bei der NO-Nachadsortpion mit NO in der Gasphase sowie mit einer schon merklich oxidierten Oberfläche korreliert war; allem Anschein nach erfolgte die Ausbildung ionischer Kupferzentren an der Oberfläche demnach in der gleichen Weise wie bei der Voradsorption von NO.

N_2-Evolution:

Erwartungsgemäß setzte die Evolution von N_2 zum gleichen Zeitpunkt wie bei der Einzeladsorption und NO-Vorad-

sorption ein und zeigte damit eine zu Beginn der Adsorptionsphase rasch ablaufende Dissoziation von NO an. Auf der anderen Seite war aber laut Abb. 32 b die Rekombination des dabei gebildeten adsorbierten Stickstoffs bereits frühzeitig deutlich eingeschränkt, und zwar was die Dauer als auch was die Intensität anbelangt. Dieser Befund ist mit den Verhältnissen bei der NO-Voradsorption zu vergleichen, wo dieselbe Menge NO verbraucht wurde, jedoch gleich viel N_2O eluierte. Sehr wahrscheinlich wurde daher in beiden Fällen etwa gleich viel adsorbierter Stickstoff produziert, bei der NO-Nachadsorption aber hiervon ein gewisser Bruchteil von der Rekombination zu N_2 ausgeschlossen und auch nicht zur Bildung von N_2O herangezogen. Da besondere Umstände durch die ^{13}CO-Voradsorption, also durch die mutmaßliche Existenz von adsorbiertem ^{13}CO gegeben waren, ist anzunehmen, daß adsorbierter Stickstoff zum Teil für den Aufbau von Isocyanat gemäß Gl.24 verbraucht worden war. Das adsorbierte ^{13}CO dürfte dabei in erster Linie an metallische Kupferkristallite gebunden gewesen sein, da das Trägermaterial mit CO vornehmlich thermisch stabile Oberflächenkomplexe ausbildete (Tab. 9, Lit. 165,167). Ein weiterer Hinweis für den Aufbau von Isocyanat folgte im übrigen auch aus den Desorptionsprofilen von N_2 und $^{13}CO_2$ (Abb. 32 c). Diese zeigten jedoch zugleich, daß die insgesamt gebildete Menge an Isocyanat auffallend klein war, was im vorliegenden Fall vermutlich durch eine relativ geringe Menge an voradsorbiertem ^{13}CO bedingt war.

Hinsichtlich der Bildung von Isocyanat ergaben sich weitere Aussagen auch aus der Abwesenheit einer ^{13}CO- bzw. $^{13}CO_2$-Evolution: Obwohl prinzipiell eine Verdrängung von voradsorbiertem ^{13}CO durch gasförmiges NO zu erwarten war (Lit. 203), wurde eine Evolution von ^{13}CO nicht beobachtet. Adsorbiertes ^{13}CO wurde demnach recht effizient zurückgehalten und allem Anschein nach für den Aufbau von Isocyanat verbraucht; eine andere Ursache, wie beispielsweise eine Adsorption von verdrängtem ^{13}CO an der Trägeroberfläche scheidet aus, da deren Aufnahmefähigkeit für ^{13}CO bereits während der Voradsorption von ^{13}CO abgesättigt worden war.- Trotz der gleichzeitigen Existenz von voradsorbiertem ^{13}CO und adsorbiertem Sauerstoff als Nebenprodukt der N_2O-Evolution, war eine Evolution von $^{13}CO_2$ bei der NO-Nachadsorption an 10CuAl/red nicht nachzuweisen. Es wird daher vermutet, daß bei der NO-Nachadsorption an 10CuAl/red der Aufbau von Isocyanat gegenüber der Oxidation von $^{13}CO_{ads}$ durch adsorbierten Sauerstoff bevorzugt war. Auf der anderen Seite schließt die Abwesenheit einer $^{13}CO_2$-Evolution während der Nachadsorption von NO einen Abbau von Isocyanat durch NO entsprechend Gl.27 weitgehend aus; der Grund hierfür dürfte in der relativ geringen Adsorptionstemperatur gelegen haben, da bei der nachfolgenden thermischen Desorption ein solcher Abbau zweifelsfrei festgestellt wurde.

b) 3Ni10CuAl/red (Abb. 33 b)

Die folgende Diskussion der Evolutionsprofile von 3Ni10CuAl/red soll anhand der Abb. 33 b und 32 b, also vergleichend zur NO-Nachadsorption an 10CuAl/red geführt werden und charakteristische Folgen des Nickelzuschlages in 3Ni10CuAl/red aufzeigen.

NO-Signal:

Gegenüber 10CuAl/red war der Einsatz des NO-Durchbruchsprofils bei der Nachadsorption in zeitlicher Hinsicht stark verzögert und das Profil selbst auffallend abgeflacht. Allem Anschein nach wurde NO im Vergleich zur nickelfreien Probe also wesentlich effizienter abgebaut und dabei laut Abb. 33 b in erhöhtem Maße zunächst N_2, bei schon stärker oxidierter Oberfläche auch N_2O und $^{13}CO_2$ gebildet. Die Profile dieser Evolutionsprodukte werden im folgenden der Reihe nach erörtert.

N_2-Evolution:

Unter allen 3 Evolutionsprodukten war die Evolution von N_2 hinsichtlich Dauer und Intensität am stärksten gegenüber 10CuAl/red intensiviert. Die N_2-Evolution weist damit auf eine behinderte Oxidation der Oberfläche hin, und zwar sowohl am Anfang der Adsorptionsphase als auch in deren späteren Stadien. Zu Beginn der Adsorptionsphase war für diese Behinderung primär die größere Dispersion der

Kupfer/Nickel-Legierungsteilchen verantwortlich, jedoch dürfte der relativ hohen Präferenz von Nickel gegenüber Sauerstoff ebenfalls eine große Bedeutung für die N_2-Evolution zugekommen sein (Lit. 158,160-162). In späteren Stadien der NO-Nachadsorption wurde die Oberfläche durch voradsorbiertes ^{13}CO offenbar wieder (geringfügig) reduziert, was zu einer Schulter im N_2-Evolutionsprofil im Bereich der $^{13}CO_2$-Evolution führte. Gegenüber dem Einfluß des Nickels spielte die Oberflächenreduktion durch voradsorbiertes ^{13}CO aber eine eher untergeordnete Rolle.

<u>N_2O-Evolution:</u>

Auch anhand der stark verspätet einsetzenden N_2O-Evolution wurde eine gegenüber 10CuAl/red langsamer ablaufende Oxidation der Oberfläche festgestellt. Hinsichtlich der Form des N_2O-Evolutionsprofils bestand andererseits aber eine weitgehende Übereinstimmung gegenüber der NO-Voradsorption (Abb. 31 a), weshalb die Gültigkeit der dort entwickelten Vorstellungen auch für die NO-Nachadsorption angenommen wird. Demnach war die Evolution von N_2O zunächst durch die Einwirkung von NO auf adsorbierten Stickstoff bedingt sowie nachfolgend durch die Oxidation von Cu^+-Zentren, die gegenüber 10CuAl/red in größerer Anzahl vorlagen.

<u>$^{13}CO_2$-Evolution:</u>

Obwohl während der NO-Nachadsorption ^{13}CO nicht angeboten wurde, kam es in dieser Phase zu einer merklichen

Evolution von $^{13}CO_2$. Demzufolge war diese Evolution also an die Existenz von voradsorbiertem ^{13}CO einerseits sowie an Sauerstoff andererseits gebunden, worauf im übrigen auch der gleichzeitige Einsatz der Evolutionsprofile von $^{13}CO_2$ und N_2O hindeutet. Es ist daher naheliegend die Evolution von $^{13}CO_2$ auf die Oxidation von adsorbiertem ^{13}CO durch adsorbierten Sauerstoff zurückzuführen:

$$^{13}CO_{ads} + O_{ads} \;==\; (^{13}CO_2)_{ads} \qquad (a)$$

$$(^{13}CO_2)_{ads} \;==\; (^{13}CO_2)_{gas} \qquad (b)$$

$$^{13}CO_{ads} + O_{ads} \;==\; (^{13}CO_2)_{gas} \qquad (Gl.30)$$

Da eine $^{13}CO_2$-Evolution bei 10CuAl/red (also bei Abwesenheit von Kupfer/Nickel-Legierungsteilchen) nicht beobachtet wurde, scheint im Fall der NO-Nachadsorption eine hinreichende Menge an voradsorbiertem ^{13}CO Voraussetzung für eine merkliche Evolution von $^{13}CO_2$ gewesen zu sein. Sehr wahrscheinlich spielte es in diesem Zusammenhang auch eine Rolle, daß mehr N_2 (und auch N_2O) eluierte und damit insgesamt mehr adsorbierter Sauerstoff zur Verfügung stand.

Entsprechend Abb. 33 b entstand deutlich weniger $^{13}CO_2$ als N_2O, d.h. der adsorbierte Sauerstoff wurde allem Anschein nach nicht quantitativ von der Oberfläche entfernt. Gründe hierfür dürften einerseits in einer verstärkten Oxidation von Cu^+ gelegen haben sowie vor allem in dem begrenzten Vorrat an voradsorbiertem ^{13}CO andererseits,

mit dessen Hilfe zudem Isocyanat aufgebaut wurde (vgl. thermische Desorptionsprofile).

<u>^{13}CO-Evolution:</u>

Wie Abb. 33 b ferner zeigt, kam es im Verlauf der NO-Nachadsorption an 3Ni10CuAl/red zu einer, wenn auch geringfügigen Evolution von ^{13}CO. Dabei konnte es sich ersichtlich nur um voradsorbiertes ^{13}CO handeln, das durch NO genau dann verdrängt wurde (Lit. 202-205) sobald der Vorgang der Dissoziation in den Hintergrund trat:

$$^{13}CO_{ads} + NO_{gas} == {}^{13}CO_{gas} + NO_{ads} \qquad \text{(Gl.31)}$$

Insgesamt trugen sowohl die ^{13}CO- als auch die $^{13}CO_2$-Evolution zu einer Verminderung der ohnehin geringen Menge an voradsorbiertem ^{13}CO bei, so daß gegen Ende der NO-Nachadsorption von einem relativ geringen Anteil an voradsorbiertem ^{13}CO ausgegangen werden muß.

Da letztlich alle Evolutionsprofile wie schon bei 10CuAl/red vernachlässigbar klein wurden, dürften gegen Ende der NO-Nachadsorption an beiden Proben vergleichbare Verhältnisse an der Oberfläche vorgelegen haben.

3) Thermische Desorption nach 13CO-Vor- und NO-Nachadsorption. (CO/NO-TD).

a) 10CuAl/red (CO/NO-TD): Abb. 32 c

Der Interpretation der TDS-Spektren nach ^{13}CO-Vor- und NO-Nachadsorption soll zunächst eine Betrachtung der mutmaßlichen Spezies vorangestellt werden, wie sie zu Beginn der thermischen Desorptionsphase an der Oberfläche vorlagen. Abweichend von der schon behandelten Reihenfolge der Adsorptionsphasen waren im vorliegenden Fall besondere Umstände dadurch gegeben, daß die während der ^{13}CO-Voradsorption insgesamt adsorbierte Menge an irreversibel gebundenem ^{13}CO wesentlich geringer war als bei der ^{13}CO-Nachadsorption und erst recht als bei der Einzeladsorption. Demzufolge dürfte metallisches Kupfer bei der NO-Nachadsorption für NO relativ gut zugänglich gewesen sein, zumal zusätzlich auch mit einer Verdrängung von ^{13}CO durch NO zu rechnen war (Lit. 203). Zu Beginn der thermischen Desorptionsphase waren prinzipiell also all jene Oberflächenspezies zu erwarten, die schon bei der Einzeladsorption von NO festgestellt worden waren, wenn auch in geringeren Konzentrationen und in anderer Verteilung. Demnach dürfte an der Oberfläche die Spezies $NO\text{-}Cu^{2+}$ gegenüber Nitrokomplexen relativ zahlreich vertreten gewesen sein, während Nitratokomplexe infolge des noch recht geringen Oxidationsgrades

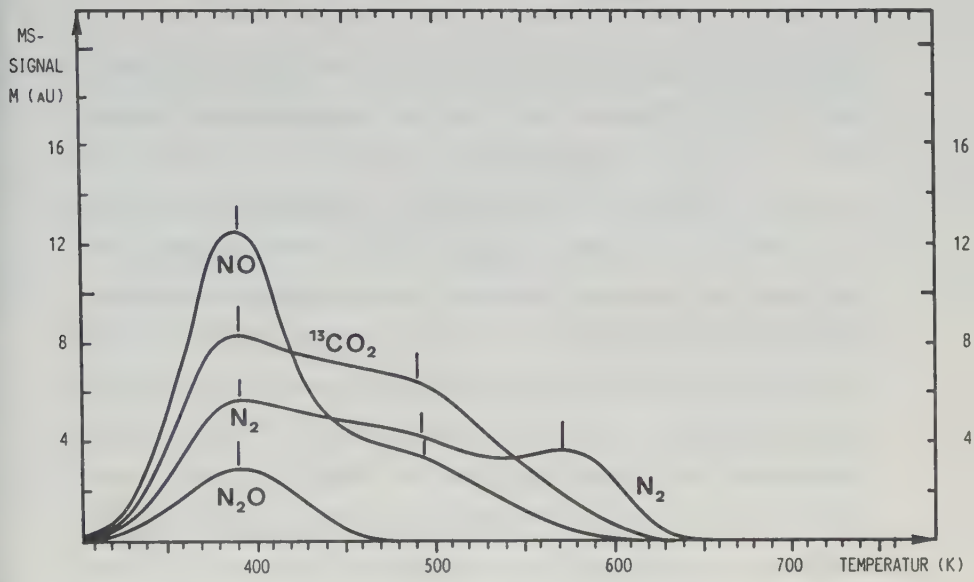


ABB. 32 C: 10CUAL/RED: DESORPTIONSPROFILE NACH DER ^{13}CO/NO-ADSORPTION

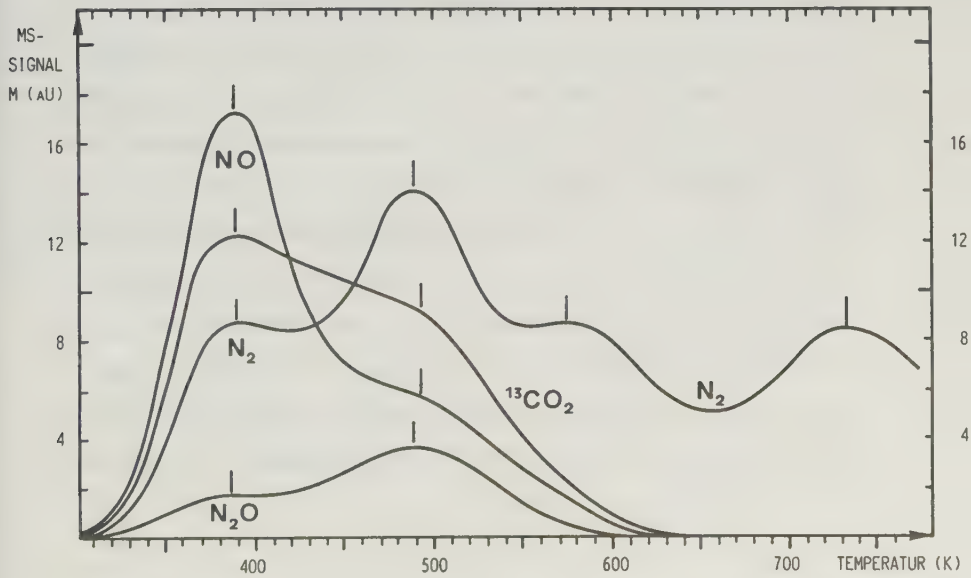


ABB. 33 C: 3NI10CUAL/RED: DESORPTIONSPROFILE NACH DER ^{13}CO/NO-ADSORPTION

kaum anzutreffen gewesen sein dürften. Wie die Interpretation der N_2-Evolution bei der NO-Nachadsorption gezeigt hatte, war sehr wahrscheinlich auch mit der Existenz von Isocyanat zu rechnen, möglicherweise (wegen der relativ geringen Menge an voradsorbiertem ^{13}CO) auch mit Komplexen der Form CuN. Während thermisch stabile Oberflächenkarbonate am Trägermaterial zwar wahrscheinlich waren, dürfte hinsichtlich der Spezies $^{13}CO\text{-}Cu^+$ von einer vernachlässigbaren Konzentration auszugehen sein, da diese Spezies allenfalls bei der Nachadsorption von NO mit der ohnehin geringen Menge an voradsorbiertem ^{13}CO hätte gebildet werden können.

Desorptionsprofile von 10CuAl/red (Abb. 32 c)

Entsprechend Abb. 32 c führte die ^{13}CO-Vor und die NO-Nachadsorption bei der nachfolgenden thermischen Desorption zur Desorption von NO, $^{13}CO_2$, N_2 und N_2O. Unterhalb 530 K bestand zwischen NO, $^{13}CO_2$ und N_2 eine weitgehende Übereinstimmung in der Lage der Desorptionsstrukturen. Die Form des Desorptionsprofils von $^{13}CO_2$ scheint entsprechend den Abb. 32 c und 30 c (NO/CO-TD) weitgehend unabhängig von der Reihenfolge der Adsorption gewesen zu sein, wenn sie im vorliegenden Fall auch deutlich intensitätsschwächer war. Bis etwa 500 K erfolgte die Desorption von N_2 überwiegend synchron zur $^{13}CO_2$-Desorption, oberhalb 500 K zeigte sie jedoch eine relativ intensive und zusätzliche Desorption

von N_2 die in Abb. 30 c (NO/CO-TD) nicht beobachtet worden war.

NO-Desorptionsprofil:

Anhand der Lage der Strukturen des Profils in Abb. 32 c wird die Desorption von NO entsprechend Tab. 10 auf die Spezies $NO\text{-}Cu^{2+}$, zum Teil auch auf $NO_2\text{-}Cu^{2+}$ zurückgeführt. Wie die Intensität des NO-Desorptionsprofils bei 380 K bzw. oberhalb 450 K ferner zeigt, war der Gehalt an Nitrokomplexen aber offenbar nicht allzu groß und Nitratokomplexe scheinen erwartungsgemäß gänzlich gefehlt zu haben. Dies dürfte der Hauptgrund dafür gewesen sein, daß Desorptionsprodukte, deren Existenz letztlich auf $(NO_3)_{ads}$ zurückzuführen war, oberhalb 640 K nicht festgestellt werden konnten.

Abweichend von Abb. 30 c (NO/CO-TD) zeigte das Auftreten einer relativ intensiven NO-Desorption bis 600 K, daß adsorbiertes NO aus der NO-Nachadsorption im Ablauf der thermischen Desorptionsphase offenbar nicht qantitativ zum Abbau von Isocyanat gemäß Gl.28 herangezogen wurde. Diese Annahme ist sehr wahrscheinlich auf die geringe Menge an Isocyanat zurückzuführen, die selbst wiederum durch die eingeschränkte Adsorptionskapazität von ^{13}CO während der ^{13}CO-Voradsorption bedingt war. Eine gegenüber der thermischen Desorption nach NO-Vor- und ^{13}CO-Nachadsorption (NO/CO-TD) verringerte Menge an Isocyanat wurde auch durch

die N_2- und $^{13}CO_2$-Desorptionsprofile nahegelegt, die im folgenden abgehandelt werden sollen.

Thermische Desorption von $^{13}CO_2$ und N_2:

Entsprechend Abb. 32 c desorbierten $^{13}CO_2$ und N_2 bis nahezu 550 K auffallend synchron zueinander. Berücksichtigt man die unterschiedlichen Ionisierbarkeiten (vgl. Tab. 1), so erfolgte die Desorption im Verhältnis 1:1, weshalb als Ursache der Desorption der Abbau von adsorbiertem Isocyanat gemäß Gl. 28 angenommen wird. Demnach spielte die Desorption von NO auch im vorliegenden Fall eine grundlegende Rolle, was durch die Lage der Desorptionsstrukturen in den Profilen von $^{13}CO_2$ und N_2 bei 390 K und 490 K zum Ausdruck kommt. Gegenüber der thermischen Desorption nach der umgekehrten Reihenfolge der Adsorption (Abb. 30 c) zeigte sich anhand einer bis etwa 550 K stark verminderten Desorption von $^{13}CO_2$ und N_2 aber auch ein charakteristischer Unterschied. Nimmt man eine Entstehung von $^{13}CO_2$ und N_2 entsprechend Gl.28 an, so bestätigt dies, daß adsorbiertes Isocyanat offenbar in vergleichsweise geringer Konzentration vorlag, zumal entsprechend dem NO-Desorptionsprofil relativ viel NO zur Verfügung stand. Daß dieser Befund auf die geringe Menge an irreversibel adsorbiertem ^{13}CO zu Beginn der NO-Nachadsorption zurückzuführen ist, wird auch durch die zusätzliche N_2-Desorption zwischen 540 K und 650 K bestätigt, die einen weiteren wesentlichen Unterschied gegenüber der thermischen Desorption nach NO-Vor- und ^{13}CO-Nach-

adsorption darstellt. Entsprechend Tab. 10 ist diese Art der N_2-Desorption sehr wahrscheinlich auf den Zerfall von CuN-Komplexen an der Oberfläche zurückzuführen und weist damit auf eine nur teilweise erfolgte Umwandlung von adsorbiertem Stickstoff in Isocyanat hin. Allem Anschein nach reichte die gegen Ende der ersten Adsorptionsphase irreversibel adsorbierte Menge an ^{13}CO nicht aus, adsorbierten Stickstoff während der NO-Nachadsorption in Form von Isocyanat quantitativ zu binden.

N_2O-Desorptionsprofil:

Während der thermischen Desorption nach ^{13}CO-Vor- und NO-Nachadsorption (CO/NO-TD) wurde als weiterer charakteristischer Unterschied gegenüber der umgekehrten Reihenfolge der Adsorption eine deutliche Desorption von N_2O beobachtet. Da die Desorption nur bis etwa 450 K erfolgte und das Profilmaximum zudem bei etwa 390 K lag, wird als Ursache entsprechend Tab. 10 die Oxidation von elementarem Kupfer durch desorbierendes NO angenommen. Da andererseits aber das Verhältnis der maximalen Profilintensitäten von N_2O zu NO wesentlich kleiner als bei der Einzeladsorption war, scheint NO primär für den Abbau von adsorbiertem Isocyanat verbraucht worden zu sein.

Wie Abb. 32 c zeigt, war die Desorption von N_2O auf den Bereich zwischen RT und 450 K beschränkt. Dieser Befund deutet darauf hin, daß das Isocyanat sehr wahrscheinlich nicht an Kupfer gebunden war, andernfalls wäre beim Abbau

von $CuN^{13}CO$ gemäß Gl. 29 elementares Kupfer entstanden, dessen Oxidation mit NO vermutlich zur Bildung von N_2O geführt hätte. Da eine Desorption von N_2O oberhalb 450 K jedoch nicht beobachtet wurde, wird gefolgert, daß eine Reaktion gemäß Gl. 29 nicht stattfand und das Isocyanat sehr wahrscheinlich am Trägermaterial adsorbiert war (Lit. 206, 213-217). Die Abwesenheit einer N_2O-Desorption oberhalb 450 K läßt unter Zuhilfenahme von Tab. 10 ferner auch einen sehr geringen Gehalt der Probe an Cu^+ vermuten. (Allerdings ist bei dieser Aussage ein möglicherweise bevorzugter Verbrauch von NO für den Abbau von Isocyanat mit zu berücksichtigen).

b) 3Ni10CuAl/red (CO/NO-TD): Abb. 33 c

Naturgemäß waren auch bei 3Ni10CuAl/red die Oberflächenspezies zu Beginn der thermischen Desorptionsphase durch die Vorbehandlung festgelegt, also durch die ^{13}CO-Voradsorption und die daran anschließende NO-Nachadsorption. Gegenüber der nickelfreien Probe mußte als Folge der Kupfer/Nickel-Legierungsteilchen mit einem erhöhten Gehalt an Cu^+ einerseits sowie mit einer größeren Anzahl von Cu^{2+}-Zentren andererseits gerechnet werden. Ferner waren Komplexe der Form NiN (Lit. 132) und CuN (Lit. 132,210) zu erwarten, wobei letztere gegenüber 10CuAl/red in erhöhter Anzahl gebildet worden sein dürften. Zudem dürfte die

gegenüber der nickelfreien Probe erhöhte Adsorptionskapazität an ^{13}CO zu einer verstärkten Bildung von Isocyanat während der NO-Nachadsorption geführt haben.

Desorptionsprofile von 3Ni10CuAl/red (Abb. 33 c)

Wie bei 10CuAl/red wurde eine Desorption von NO, $^{13}CO_2$, N_2 und N_2O gefunden, wobei die Desorptionsprofile teilweise recht drastisch von denjenigen der nickelfreien Probe abwichen und diese Unterschiede am deutlichsten bei der Desorption von N_2 zu Tage traten. Zunächst soll jedoch das Desorptionsprofil von NO diskutiert werden, da nach den bisherigen Erfahrungen alle übrigen Desorptionsprodukte durch die Desorption von NO stets wesentlich mitbestimmt wurden.

NO-Desorptionsprofil:

Desorptionsbereich, Lage der Strukturen und Form des NO-Desorptionsprofils stimmten gemäß Abb. 23 c sehr gut mit 10CuAl/red überein, jedoch war die Intensität des Profils über den gesamten Desorptionsbereich hinweg um etwa den gleichen Bruchteil erhöht. Gegenüber der nickelfreien Probe muß daher von einer vergrößerten Adsorptionskapazität für NO ausgegangen werden und wegen der weitgehend gleichen Lage der Desorptionsstrukturen ist kaum anzunehmen, daß zur Desorption von NO andere Oberflächenspezies als bei 10CuAl/red in wesentlichem Maße mit beitrugen. Letztlich scheinen also die Kupfer/Nickel-Legierungsteilchen wiederum

als Depot für desorbierendes NO gewirkt zu haben, und zwar in dem Sinne, daß sie infolge kleinerer Abmessungen bzw. größerer Dispersion mehr Cu^{2+}-Zentren an ihrer Oberfläche zur Verfügung stellten als die reinen Kupferkristallite.

$^{13}CO_2$-Desorptionsprofil:

Entsprechend der NO-Desorption war auch das $^{13}CO_2$-Desorptionsprofil gegenüber 10CuAl/red intensiviert und wich hinsichtlich Desorptionsbereich, Form und Lage der Strukturen kaum von denjenigen der thermischen Desorption nach NO-Vor- und ^{13}CO-Nachadsorption ab (Abb. 31c). Es wird daher angenommen, daß auch im vorliegenden Fall der thermischen Desorption nach ^{13}CO-Vor- und NO-Nachadsorption die Desorption von $^{13}CO_2$ vornehmlich auf den Abbau von adsorbiertem Isocyanat durch desorbierendes NO zurückzuführen war (Gl.28). Dies erklärt auch die insgesamt desorbierte Menge an $^{13}CO_2$, die infolge der Existenz von Kupfer/Nickel-Legierungsteilchen bei der CO/NO-TD größer war als bei der nickelfreien Probe; naturgemäß war sie andererseits aber auch kleiner als bei der NO/CO-TD, wo während der Nachadsorption von ^{13}CO wesentlich mehr ^{13}CO für den Aufbau von Isocyanat zur Verfügung stand.

N_2-Desorptionsprofil:

Die Vorstellung, nach der die $^{13}CO_2$-Desorption auf den Abbau von Isocyanat entsprechend Gl.28 zurückzuführen war, wird grundsätzlich auch durch die Desorption von N_2

gestützt, da diese unterhalb 450 K im Verhältnis 1:1 zur $^{13}CO_2$-Desorption erfolgte. Oberhalb 450 K zeigten sich jedoch starke Abweichungen von diesem Verhältnis, und zwar in dem Sinne, daß über den gesamten restlichen Desorptionsbereich hinweg die N_2-Desorption stets größer war als zunächst anhand des Isocyanat-Abbaus erwartet werden konnte. Allem Anschein nach existierten also im Fall von 3Ni10CuAl/red gegenüber 10CuAl/red zusätzliche Quellen für die N_2-Desorption, deren Existenz bei der nickelfreien Probe nicht, oder nicht in diesem Maße möglich waren.

Als besonderes Charakteristikum der N_2-Desorption wurde zwischen 450 K und 550 K gegenüber 10CuAl/red ein auffallendes Intensitätsmaximum im Desorptionsprofil gefunden. Da im gleichen Desorptionsbereich auch die N_2O-Desorption bemerkenswert erhöht war und zudem die Lagen der Maxima übereinstimmten, wird entsprechend Tab. 10 als Ursache dieser N_2-Desorption eine Reduktion von N_2O durch Cu^+ angenommen (Lit. 139,207,208). Im Vergleich zu 10CuAl/red führte der Nickelzuschlag in 3Ni10CuAl/red während der Nachadsorption von NO also wiederum zu einer vermehrten Bildung von einwertigem Kupfer.

Wie im Fall der nickelfreien Probe reichte die nach der ^{13}CO-Voradsorption insgesamt adsorbierte Menge an ^{13}CO aber offenbar nicht aus, den bei der nachfolgenden Adsorption von NO entstandenen adsorbierten Stickstoff quantitativ in Form von Isocyanat zu binden. Letztlich blieb ein Rest am CuN-Komplexen, deren thermischer Zerfall sehr wahr-

scheinlich die relativ intensive Desorption von N_2 zwischen 550 K und 650 K verursachte (Lit. 132,210).

Eine weitere spezifische Eigenheit der thermischen Desorption nach ^{13}CO-Vor- und NO-Nachadsorption an 3Ni10CuAl/red lag in der auffallend intensivierten N_2-Desorption oberhalb 700 K. Da in diesem Temperaturbereich der Zerfall von Komplexen der Form NiN zu erwarten war (Tab. 10), scheinen diese in bemerkenswert hoher Anzahl vorgelegen zu haben. Dies muß auf die Reihenfolge der Adsorption zurückgeführt werden und ist sehr wahrscheinlich dadurch bedingt, daß Nickel bei der ^{13}CO-Voradsorption gasinduziert an der Oberfläche der Kupfer/Nickel-Legierungsteilchen segregierte (Lit. 192-194), wo es während der NO-Nachadsorption für NO wesentlich besser zugänglich war.

<u>N_2O-Desorptionsprofil:</u>

Abb. 33 c zeigt bis etwa 430 K eine relativ schwache, oberhalb 430 K dagegen eine deutlich verstärkte Desorption von N_2O. Hinsichtlich Profilform und Lage der Desorptionsstrukturen ergaben sich weitgehende Übereinstimmungen zur thermischen N_2O-Desorption nach der Einzeladsorption von NO (Abb. 21) (sofern man die dortige, an eine stärker oxidierte Oberfläche gebundene N_2O- Desorption oberhalb 600 K vernachlässigt). Im Prinzip gelten daher die gleichen Überlegungen die schon bei der Einzeladsorption angestellt worden waren und die letztlich zur Tab. 10 führten: Demnach wurde N_2O dadurch gebildet, daß NO zunächst desorbierte und

unterhalb 430 K vornehmlich elementares Kupfer oxidierte, oberhalb 430 K dagegen auch einwertiges Kupfer angriff. Die gegenüber 10CuAl/red verstärkte Desorption von N_2O zwischen 430 K und 600 K ist unter dieser Voraussetzung daher wiederum als Hinweis für einen im Vergleich zu 10CuAl/red erhöhten Gehalt der Probe an Cu^+ anzusehen. Insgesamt scheint die N_2O-Desorption relativ zur NO-Desorption gegenüber dem NO-Einzelxperiment eingeschränkt gewesen zu sein, was vermutlich mit einem bevorzugten Abbau von Isocyanat durch NO zu begründen ist.

C) GLEICHZEITIGE ADSORPTION VON NO UND ^{13}CO MIT NACHFOLGENDER THERMISCHER DESORPTION

1) Gemischadsorption von NO und ^{13}CO

Abweichend von den alternierenden Adsorptionsphasen wurden im Fall der Gemischadsorption die beiden Adsorptivgase NO und ^{13}CO gleichzeitig und im Verhältnis 1:1 angeboten, jedoch für das Gemisch mit 5 kPa insgesamt der gleiche Partialdruck gewählt wie während einer jeden Vor- bzw. Nachadsorptionsphase für die jeweilige einzelne Komponente. Im folgenden soll zunächst die Gemischadsorption an 10CuAl/red und vergleichend hierzu diejenige an 3Ni10CuAl/red abgehandelt werden.

a) 10CuAl/red (Abb. 34 a)

Im Unterschied zu den alternierenden Adsorptionsphasen wurde bei der gleichzeitigen Adsorption von NO und ^{13}CO die Evolution aller bisher beobachteten Evolutionsprodukte in ein und derselben Adsorptionsphase beobachtet. Entsprechend Abb. 34 a kam es in den ersten Stadien der Gemischadsorption vornehmlich zur Evolution von N_2, bei weiter fortgeschrittener Oxidation der Oberfläche wurden auch N_2O und

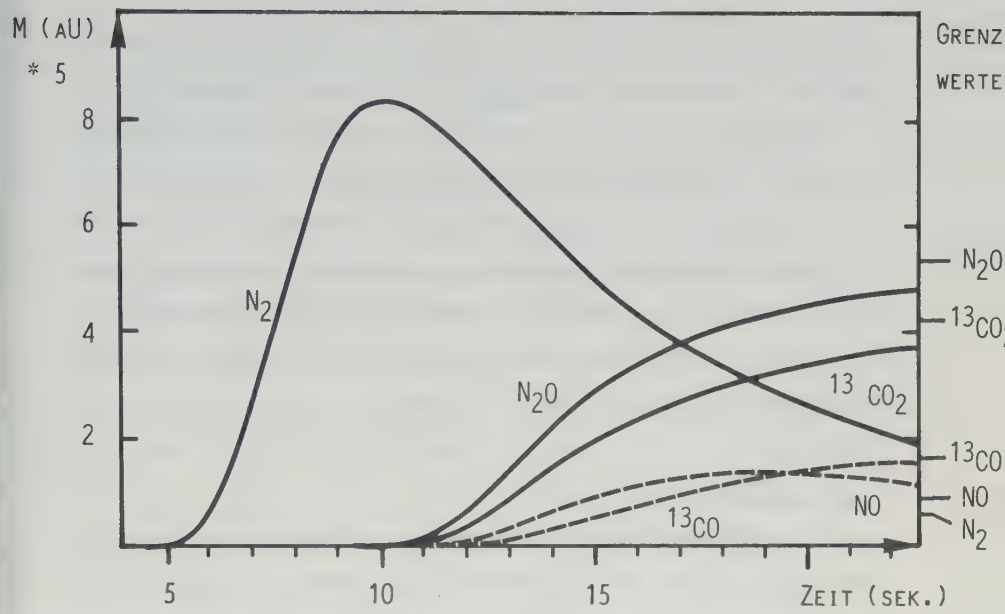


ABB. 34 A: 10CUAL/RED: NO + ^{13}CO-GEMISCHADSORPTION: EVOLUTIONSPROFILE

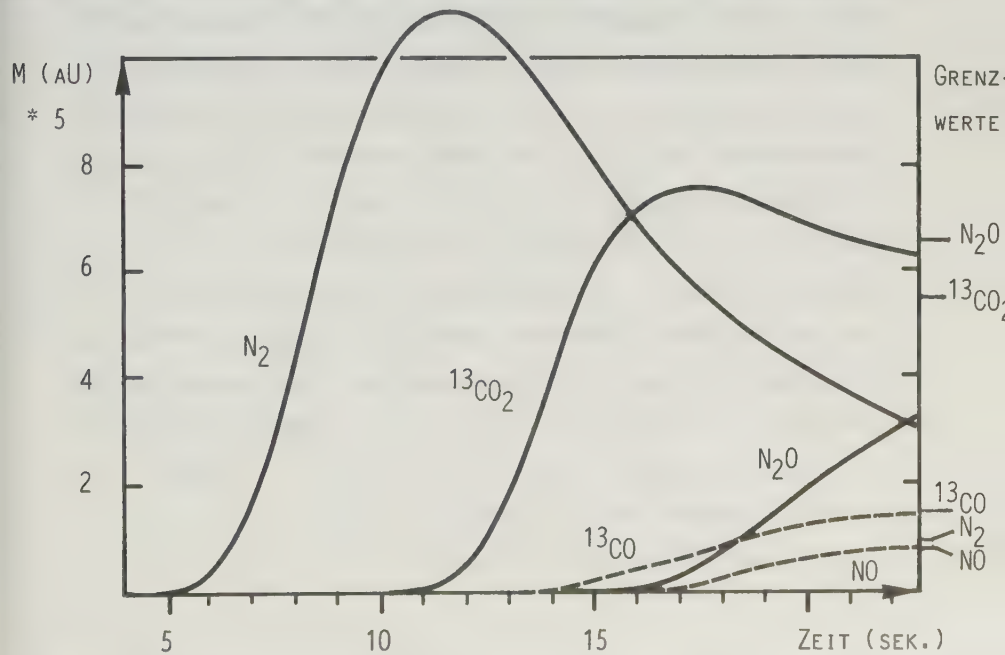


ABB. 35 A: 3NI10CUAL/RED: NO + ^{13}CO-GEMISCHADSORPTION: EVOLUTIONSPROFILE

$^{13}CO_2$ eluiert. Innerhalb des Bereiches der Abb. 34 a stellten sich konstante Grenzwerte der Evolutions- bzw. Durchbruchsprofile zwar noch nicht ein, aus Gründen der Einheitlichkeit gegenüber den alternierenden Adsorptionsphasen wurde jedoch auf eine Stauchung der Zeitskala verzichtet und statt dessen der jeweilige, entsprechend gekennzeichnete Grenzwert außerhalb des rechten Bildrandes eingezeichnet. Eine solche Kennzeichnung der Profile wurde auch für 3Ni10CuAl/red (Abb. 35 a) übernommen.

N_2-Evolution

Gemäß Abb. 34 a wurde bei der Gemischadsorption im Vergleich zu den alternierenden Adsorptionsphasen eine wesentlich intensivere Evolution von N_2 beobachtet. Es ist daher davon auszugehen, daß es während der Gemischadsorption an der Oberfläche der Kupferkristallite zu einer effizienteren Dissoziation von NO sowie zu einer ausgeprägteren Rekombination des dabei gebildeten adsorbierten Stickstoffs kam. Die intensivere N_2-Evolution ist ein Hinweis dafür, daß bei der Gemischadsorption der metallische Charakter der Oberfläche wesentlich ausgeprägter blieb als bei den alternierenden Adsorptionsphasen; demnach war die Entstehung von N_2O in erster Linie der Einwirkung von NO auf adsorbierten Stickstoff zuzuschreiben (Gl. 6 b) und weniger der Oxidation von einwertigem Kupfer durch NO (Gl. 7). Soweit oxidierte Kupferzentren ausgebildet wurden, kam es zu einer Blockierung der einwertigen Kupferzentren durch ^{13}CO sowie

zur Blockierung der zweiwertigen Kupferzentren durch NO; mit einer Verdrängung von $^{13}CO_{ads}$ aus der Spezies $^{13}CO\text{-}Cu^{+}$ durch NO bzw. mit einer Verdrängung von NO aus der Spezies $NO\text{-}Cu^{2+}$ durch ^{13}CO war nicht zu rechnen (Lit. 3,133,134,).

Gegenüber den alternierenden Adsorptionsphasen war die N_2-Evolution nicht nur zu Beginn der Gemischadsorption, sondern auch während des gesamten Verlaufes deutlich verstärkt. Das gleichzeitige Angebot von NO und ^{13}CO hatte damit zu jedem Zeitpunkt der Gemischadsorption eine ausgeprägtere Dissoziation von NO an Cu^{0} zur Folge. Dieser Befund muß im Zusammenhang mit der vergleichsweise intensiven $^{13}CO_2$-Evolution gesehen werden, die dadurch zustande kam, daß chemisorbierter Sauerstoff durch ^{13}CO von der Oberfläche entfernt wurde und ^{13}CO reduzierend auf oxidierte Kupferzentren einwirkte. Dabei dürften vornehmlich einwertige Kupferzentren zu elementarem Kupfer umgewandelt worden sein, da im Fall von Cu^{2+}-Zentren von einer weitgehenden Blockierung durch NO auszugehen ist (Lit. 3,133,134) und demnach von dieser Seite her keine wesentlichen Beiträge zur $^{13}CO_2$-Evolution zu erwarten waren.

Da gemäß Abb. 34 a die $^{13}CO_2$-Evolution stets von einer etwa gleich großen N_2O-Evolution begleitet wurde, sollen die Evolutionsprofile von $^{13}CO_2$ und N_2O gemeinsam abgehandelt werden.

Evolution von N_2O und $^{13}CO_2$

Wie Abb. 34 a deutlich erkennen läßt, wurden gegen Ende der Gemischadsorption N_2O und $^{13}CO_2$ im Verhältnis 1:1 gebildet und dabei NO und ^{13}CO im Verhältnis 2:1 verbraucht. Zumindest in den höheren Stadien der Gemischadsorption muß daher von einem Umsatz ausgegangen werden, wie er durch Gl. 32' gegeben ist:

$$2\ NO + {}^{13}CO == N_2O + {}^{13}CO_2 \qquad \text{(Gl. 32')}$$

Da im Verlauf der Gemischadsorptionsphase stets eine zwar schwache, insgesamt aber konstante Evolution von N_2 beobachtet wurde, scheint der Dissoziation von NO während der gesamten Gemischadsorption eine wesentliche Bedeutung zugekommen zu sein. Diese deutet darauf hin, daß die Oberfläche während der gesamten Adsorptionsphase weitgehend reduziert blieb und N_2O sehr wahrscheinlich gemäß Gl. 6 b gebildet wurde, also dadurch, daß NO direkt auf adsorbierten Stickstoff einwirkte. Wie bei der Einzeladsorption gezeigt worden war, mußte dies früher oder später zu einer Einschränkung in der Rekombination des adsorbierten Stickstoffs und dadurch zu einem Rückgang in der N_2-Evolution führen, während für die N_2O-Evolution gleichzeitig ein Anstieg zu erwarten war, wie er entsprechend Abb. 34 a auch beobachtet wurde. Wesentliche Beiträge zur N_2O-Evolution als Folge einer Oxidation von Cu^+-Zentren durch NO dürften wegen der blockierenden Wirkung von ^{13}CO auf Cu^+ keine be-

sondere Rolle gespielt haben. Es ist daher davon auszugehen, daß der Sauerstoff aus der NO-Dissoziation weniger von Cu^+ als vielmehr von elementarem Kupfer gebunden wurde, was im übrigen auch durch den relativ leichten Wertigkeitswechsel zwischen Cu^0 und Cu^+ nahegelegt wird (Lit. 17). Unter Berücksichtigung der genannten Gesichtspunkte wird für einen konstanten Umsatz von NO und ^{13}CO, wie er gegen Ende der Gemischadsorptionsphase herrschte, daher der folgende Redoxmechanismus angesetzt:

$$NO + 2\,Cu^0 == N_{ads} + Cu^+_2O^{2-} \qquad (a)$$

$$N_{ads} + NO == N_2O \qquad (b)$$

$$Cu^+_2O^{2-} + {}^{13}CO == 2\,Cu^0 + {}^{13}CO_2 \qquad (c)$$

$$2\,NO + {}^{13}CO == N_2O + {}^{13}CO_2 \qquad (Gl.32)$$

<u>NO-Durchbruch</u>

Gemäß Abb. 34 a war der Durchbruch der NO-Front stark verzögert, was auf einen vergleichsweise hohen Verbrauch an NO hinweist und die verstärkte NO-Dissoziation untermauert. Der NO-Durchbruch erfolgte gleichzeitig mit dem Einsatz der N_2O-Evolution, weshalb diese der Einwirkung von NO auf adsorbierten Stickstoff gemäß Gl. 6 b (bzw. Gl. 32 b) zugeschrieben wird: Laut Abb. 34 a entstand N_2O nur dann, wenn NO nicht mehr quantitativ dissoziierte, sondern auch in der

Gasphase auftrat und für eine Reaktion mit adsorbiertem Stickstoff zur Verfügung stand.

^{13}CO-Durchbruch

Gegenüber den alternierenden Adsorptionsphasen wurde ein stark verzögerter Durchbruch nicht nur der NO- sondern auch der ^{13}CO-Front beobachtet. Gründe hierfür sind in dem nur halb so hohen Partialdruck von ^{13}CO bei der Gemischadsorption zu sehen, hauptsächlich aber in Vorgängen, die bei den alternierenden Adsorptionsphasen nicht möglich gewesen waren. Entsprechend dem geringeren Partialdruck bei der Gemischadsorption ist daher davon auszugehen, daß ^{13}CO über einen längeren Zeitraum hinweg zum Aufbau von Oberflächenkomplexen am Trägermaterial herangezogen wurde. Insgesamt dürfte für den Verbrauch von ^{13}CO aber der Umsatz von NO und ^{13}CO sowie der Aufbau von Isocyanat zweifellos die größere Rolle gespielt haben (vgl. auch thermische Desorptionsprofile, Abb. 34 b). In dem Merkmal des zeitlich relativ rasch aufeinanderfolgenden Durchbruchs von NO und ^{13}CO ist ein Hinweis dafür zu sehen, daß der Aufbau des Isocyanats mehr und mehr an Bedeutung verlor, sobald NO nicht mehr quantitativ dissoziierte. Ab diesem Zeitpunkt stand ^{13}CO dann offensichtlich auch für andere Reaktionen zur Verfügung und fand zunehmend für die Umsetzung von NO und ^{13}CO in N_2O und $^{13}CO_2$ Verwendung.

b) 3Ni10CuAl/red (Abb. 35 a)

Im folgenden sollen die während der Gemischadsorption an 3Ni10CuAl/red aufgetretenen Evolutionsprofile im Vergleich zu denjenigen von 10CuAl/red diskutiert werden. Unterschiede wurden vornehmlich im ersten Teil der Adsorptionsphase beobachtet und dürften daher primär durch die an der Oberfläche noch weitgehend reduzierten Kupfer/Nickel-Legierungsteilchen bedingt gewesen sein.

N_2-Evolution

Wie Abb. 35 a deutlich zeigt, war die Evolution von N_2 vor allem im Anfangsstadium der Gemischadsorption gegenüber 10CuAl/red auffallend erhöht, was seine Ursache in einer gegenüber den reinen Kupferkristalliten höheren Dispersion der Kupfer/Nickel-Legierungsteilchen gehabt haben dürfte sowie in der hohen Präferenz von Nickel für Sauerstoff (Lit.158,160-162). Die Oxidation des (reduzierten) Nickelanteils war zu Beginn der Gemischadsorption zumindest vorübergehend dadurch begünstigt, daß es zu einer durch ^{13}CO induzierten Segregation des elementaren Nickels an die Oberfläche der Kupfer/Nickel-Legierungsteilchen kam (Lit. 192-194). Wie ein Vergleich der Evolutionsprofile von 10CuAl/red und 3Ni10CuAl/red allerdings zeigte, blieb der direkte Einfluß des Nickelzuschlages sehr wahrscheinlich auf die ersten Stadien der Gemischadsorption beschränkt. Es wird daher gefolgert, daß elementares Nickel an der Ober-

fläche der Kupfer/Nickel-Legierungsteilchen relativ rasch zu Ni^{2+} oxidiert und als Folge dieser Oxidation die gasinduzierte Oberflächensegregation von elementarem Nickel frühzeitig unterbunden wurde.

<u>$^{13}CO_2$-Evolution</u>

Bereits unmittelbar nach ihrem Einsatz zeichnete sich die $^{13}CO_2$-Evolution gegenüber 10CuAl/red durch ein auffallend intensives Maximum aus, was letztlich ebenfalls auf die Anwesenheit der Kupfer/Nickel-Legierungsteilchen zurückgeführt werden muß. Wie bei der Einzeladsorption festgestellt worden war, führte die Reoxidation der Kupfer/Nickel-Legierungsteilchen mit NO gegenüber den reinen Kupferkristalliten zu einem deutlich höheren Anteil an einwertigem Kupfer an der Oberfläche. Es ist daher naheliegend, die beobachtete intensivere $^{13}CO_2$-Evolution gemäß Gl. 32 c mit der Reduktion dieses Anteils an einwertigem Kupfer zu begründen. Vermutlich wurde diese Reduktion dadurch begünstigt, daß ^{13}CO an der Oberfläche der ursprünglich reduzierten Kupfer/Nickel-Legierungsteilchen bereits frühzeitig in adsorbierter Form vorlag.

Mit zunehmender Dauer der Adsorption strebte die $^{13}CO_2$-Evolution wie bei der nickelfreien Probe asymptotisch gegen einen konstanten Wert, der allerdings deutlich größer war als bei 10CuAl/red. Da im Grenzwert auch die N_2O-Evolution um den gleichen Bruchteil intensiver war und zudem die Evolution von N_2O und $^{13}CO_2$ wieder im Verhältnis 1:1 er-

folgte, darf der gleiche Mechanismus wie bei 10CuAl/red angenommen werden (Gl. 32). Die im Grenzwert erhöhten Evolutionsraten von N_2O und $^{13}CO_2$ sind demnach Ausdruck dafür, daß der Gehalt an Cu^+-Zentren im Fall von 3Ni10CuAl/red insgesamt deutlich größer war als bei der nickelfreien Probe.

N_2O-Evolution

Entsprechend Abb. 35 a erfolgte der Einsatz der N_2O-Evolution etwa gleichzeitig mit dem Durchbruch der NO-Front, beide Profile lagen gegenüber 10CuAl/red aber in zeitlicher Hinsicht deutlich zurück. Dies bedeutet, daß NO erst relativ spät für die Entstehung von N_2O zur Verfügung stand und demnach über einen längeren Zeitraum hinweg zur Ausbildung von adsorbiertem Stickstoff diente. Bestätigt wird diese Aussage zum einen durch die gegenüber der nickelfreien Probe verstärkte Evolution von N_2, zum anderen auch durch die thermischen Desorptionsprofile, die einen erhöhten Gehalt an adsorbiertem Isocyanat anzeigten. Gegen Ende der Gemischadsorption war die N_2O-Evolution wie bei 10CuAl/red konstant, infolge der durch den Nickelzuschlag intensivierten Dissoziation von NO an metallischem Kupfer aber deutlich intensiver als bei der nickelfreien Probe (vgl. $^{13}CO_2$-Evolution).

Durchbruch der Adsorptivgase NO und ^{13}CO

Im Vergleich zu 10CuAl/red erfolgte der Durchbruch der beiden Adsorptivgase NO und ^{13}CO erwartungsgemäß deutlich später. Da gleichzeitig die Evolution der Produkte N_2, $^{13}CO_2$ und N_2O auffallend erhöht war, wurden NO und ^{13}CO über einen größeren Zeitraum hinweg und wesentlich effizienter abgebaut, was zu dem beobachteten flachen Anstieg der beiden Durchbruchsprofile führte. Neben diesen Unterschieden gegenüber den Durchbruchs- bzw. Evolutionsprofilen von 10CuAl/red waren aber auch prinzipielle Übereinstimmungen vor allem gegen Ende der Adsorptionsphase festzustellen. Es wird daher davon ausgegangen, daß bei beiden Proben grundsätzlich vergleichbare Prozesse abliefen, wenn auch bei 3Ni10CuAl/red als Folge des Nickelzuschlages mit anderer Akzentuierung.

2) Thermische Desorption nach der Gemischadsorption von NO und ^{13}CO (Gemisch-TD)

Sowohl bei 10CuAl/red als auch bei 3Ni10CuAlred führte die thermische Desorption nach der Gemischadsorption zur Desorption von $^{13}CO_2$ und N_2 sowie zur Desorption von NO, N_2O und ^{13}CO. Alle beobachteten Desorptionsprofile sind in den Abb. 34 b bzw. 35 b in der üblichen Darstellungsweise zusammengefaßt, jedoch wird besonders auf den gegenüber den alternierenden Adsorptionsphasen um den Faktor 2 gestauchten Ordinatenmaßstab hingewiesen.

a) 10CuAl/red (Gemisch-TD): Abb. 34 b

Vor der eigentlichen Diskussion der Desorptionsprofile von 10CuAl/red soll zunächst wieder auf die mutmaßlichen Oberflächenspezies eingegangen werden, wie sie durch die Vorbehandlung der Gemischadsorption vorgegeben waren. Demnach waren vor allem die Spezies $NO\text{-}Cu^{2+}$ und $N^{13}CO_{ads}$ in relativ hoher Konzentration zu erwarten. Daneben dürfte als Folge der mit Cu^+ verknüpften Umwandlung von NO und ^{13}CO in N_2O und $^{13}CO_2$ (Gl. 32) auch die Spezies $^{13}CO\text{-}Cu^+$ anzutreffen gewesen sein. Ferner mußte mit Oberflächenkarbonaten gerechnet werden, die am Trägermaterial gebunden und in

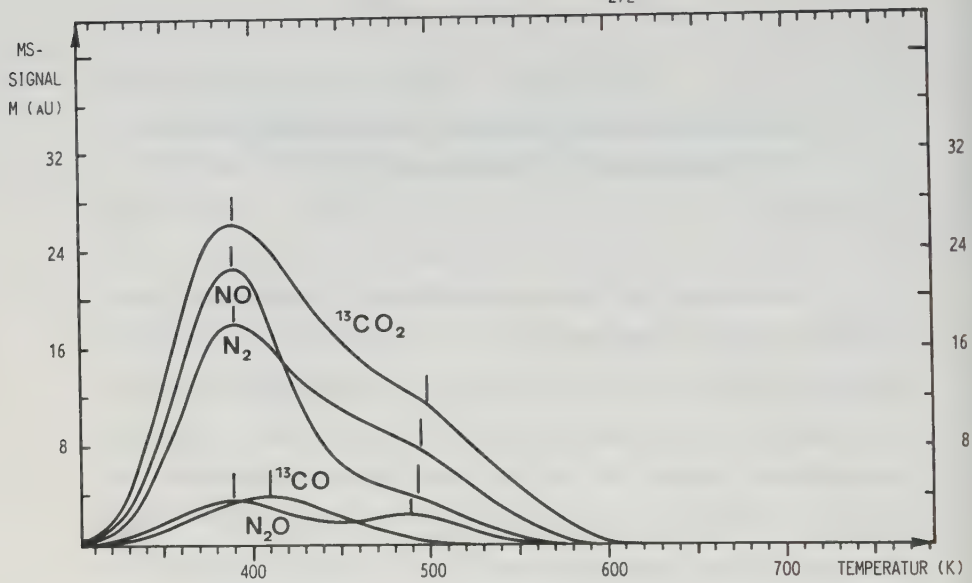


ABB. 34 B: 10CUAL/RED: DESORPTIONSPROFILE NACH DER GEMISCHADSORPTION VON NO + ^{13}CO (1:1)

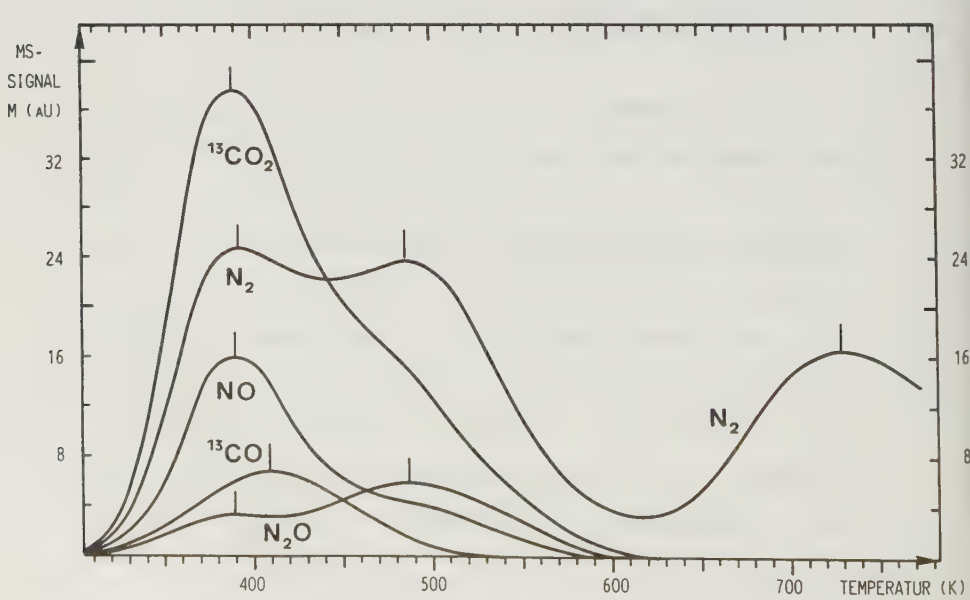


ABB. 35 B: 3NI10CUAL/RED: DESORPTIONSPROFILE NACH DER GEMISCHADSORPTION VON NO + ^{13}CO (1:1)

dieser Form bis über 780 K thermisch stabil waren (siehe auch CO-Einzeladsorption am Trägermaterial). Nitrokomplexe und erst recht Nitratokomplexe dürften dagegen infolge des niederen Oxidationsgrades nur in relativ geringer Konzentration vorgelegen haben.-

Vergleicht man die Desorptionsprofile nach der Gemischadsorption mit denjenigen nach den alternierenden Adsorptionsphasen (Abb. 30 c, bzw. 32 c), so stellt man anhand der Abb. 34 b eine zum Teil wesentlich intensivere Desorption sämtlicher Desorptionsprodukte fest.

Da nach den bisherigen Erfahrungen die Desorption von NO alle übrigen Desorptionsprofile maßgeblich mitbestimmte, soll im weiteren zunächst das NO-Desorptionsprofil abgehandelt werden.

NO-Desorptionsprofil

Gemäß Tab. 10 folgt aus der Lage des Desorptionsmaximums sowie der Schulter bei 490 K, daß eine Desorption von NO primär durch die Spezies $NO\text{-}Cu^{2+}$, zum Teil aber auch durch den thermischen Abbau von Nitrokomplexen an der Oberfläche bedingt war. Entsprechend dem Intensitätsverlauf des NO-Desorptionsprofils waren die Nitrokomplexe an der Oberfläche gegenüber dem koordinativ gebundenen NO aber stark in der Minderheit. Der Grund hierfür ist letztlich in den speziellen Bedingungen der gleichzeitigen Adsorption von NO und ^{13}CO zu suchen, wonach die Oberfläche laufend reduziert

und dadurch der Aufbau sauerstoffreicher Nitrokomplexe erschwert wurde. Insgesamt läßt sich aus der absoluten Intensität des NO-Desorptionsprofils jedoch ein gegenüber den alternierenden Adsorptionsphasen deutlich erhöhter Gehalt an irreversibel adsorbiertem NO und damit an Cu^{2+}-Zentren ablesen.

Desorptionsprofile von $^{13}CO_2$ und N_2

Wie Abb. 34 b deutlich zeigt, erfolgte die Desorption von $^{13}CO_2$ und N_2 im gesamten Desorptionsbereich bei Berücksichtigung der unterschiedlichen Ionisierbarkeiten (Tab. 1) im Verhältnis 1:1. Entsprechend der Diskussion der Desorptionsprofile nach den alternierenden Adsorptionsphasen ist es daher naheliegend, auch im vorliegenden Fall die Desorption von $^{13}CO_2$ und N_2 auf den Abbau von Isocyanat durch desorbierendes NO gemäß Gl.28 zurückzuführen. Dabei fällt in beiden Desorptionsprofilen die gegenüber den Hauptmaxima geringe Intensität der Schultern bei 490 K auf, was einen zu Beginn der thermischen Desorptionsphase stark eingeschränkten Gehalt der Probe an Nitrokomplexen bestätigt. Die insgesamt desorbierten Mengen an $^{13}CO_2$ und N_2 deuten auf eine hohe Konzentration an Isocyanat hin, dessen Ursache einerseits in der während der Adsorptionsphase von NO und ^{13}CO intensivierten Dissoziation von NO gelegen haben dürfte, andererseits aber sehr wahrscheinlich auch darin, daß der dabei entstandene Stickstoff für ^{13}CO unmittelbar zugänglich gewesen war. Im Endeffekt führte die gleichzei-

tige Adsorption von NO und ^{13}CO demnach zu deutlich mehr adsorbiertem NO und Isocyanat als dies bei den alternierenden Adsorptionsphasen der Fall gewesen war.

Thermische Desorption von N_2O und ^{13}CO

Gemäß Abb. 34 b wurde zwischen RT und etwa 550 K eine Desorption von N_2O mit Maxima bei 390 K und 490 K beobachtet. Entsprechend Tab. 10 dürfte es sich hierbei um die Oxidation zunächst von elementarem Kupfer sowie nachfolgend auch von einwertigem Kupfer durch NO gehandelt haben. Die Anwesenheit von Cu^+ nach der Gemischadsorption wurde auch durch die ^{13}CO-Desorption zwischen RT und 500 K bestätigt, wobei diese intensiver war als bei der thermischen Desorption nach NO-Vor- und ^{13}CO-Nachadsorption. Eine solche verstärkte ^{13}CO-Desorption wird verständlich, wenn man berücksichtigt, daß ^{13}CO im vorliegenden Fall gemeinsam mit NO angeboten worden war und daher wesentlich effizienter für eine Herabsetzung des Oxidationsgrades der Oberfläche sorgen konnte als bei der ^{13}CO-Nachadsorption. Dieser verringerte Oxidationsgrad äußerte sich, wie eine Gegenüberstellung der ^{13}CO-Desorptionsprofile von Abb. 34 b und 30 c zeigt, in der Anwesenheit von deutlich mehr Cu^+-Zentren am Ende der Gemischadsorption.

Ein Intensitätsvergleich innerhalb der Abb. 34 b, zwischen der N_2O-Desorption oberhalb 450 K und der ^{13}CO-Desorption, deutet darauf hin, daß offenbar mehr Cu^+-Zentren zur Verfügung standen, als von NO unter Bildung von N_2O

letztlich oxidiert wurden. Dies kann als Hinweis dafür verstanden werden, daß desorbierendes NO bevorzugt für den Abbau von Isocyanat verbraucht wurde. (Hierbei ist jedoch die relativ geringe Intensität der NO-Desorption oberhalb 450 K zu berücksichtigen sowie die Tatsache, daß NO vom Oxidationsprodukt Cu^{2+} adsorbiert und auf diese Weise als Oxidationsmittel blockiert werden konnte).

b) 3Ni10CuAl/red (Gemisch-TD): Abb. 35 b

Entsprechend der Diskussion der Evolutionsprofile war bei 3Ni10CuAl/red zu Beginn der thermischen Desorptionsphase mit einem gegenüber 10CuAl/red erhöhten Gehalt an Cu^{2+} und Cu^{+} zu rechnen. Ferner waren ein größerer Anteil an adsorbiertem Isocyanat zu erwarten sowie Komplexe der Form NiN (Lit. 132,210). Unwahrscheinlich dagegen dürften adsorbiertes ^{13}CO sowie metallisches Nickel an der Oberfläche der Kupfer/Nickel-Legierungsteilchen gewesen sein. Als Folge der intensiven $^{13}CO_2$-Evolution bei der Gemischadsorption muß auch von einem relativ geringen Gehalt an Nitrokomplexen an der Oberfläche ausgegangen werden.

Erwartunsgemäß wurde gemäß Abb. 35 b eine gegenüber 10CuAl/red auf Kosten der NO-Desorption deutlich verstärkte Desorption von $^{13}CO_2$ und N_2 festgestellt. Ferner war, wie bei der nickelfreien Probe, eine im Vergleich zur $^{13}CO_2$-

und N_2-Desorption relativ intensitätsschwache Desorption von N_2O und ^{13}CO zu beobachten.

NO-Desorptionsprofil

Gemäß Tab. 10 wird die NO-Desorption anhand der Desorptionsstrukturen in Abb. 35 b primär auf die Spezies $NO-Cu^{2+}$ zurückgeführt sowie auf den Abbau von Nitrokomplexen, deren Zahl aber (wie bei der nickelfreien Probe) als Folge der $^{13}CO_2$-Evolution stark eingeschränkt war. Obwohl gegenüber 10CuAl/red mit einem erhöhten Gehalt an Cu^{2+}-Zentren zu rechnen war, wurde nur eine vergleichsweise geringe Desorption von NO über den gesamten Desorptionsbereich hinweg gefunden. Da andererseits aber gleichzeitig die Desorption von $^{13}CO_2$ und N_2 deutlich verstärkt war, wird auf einen erhöhten Gehalt an Isocyanat sowie auf einen sehr effizienten Abbau dieser Spezies durch desorbierendes NO geschlossen.

Thermische Desorption von $^{13}CO_2$ und N_2

Wie im Fall der thermischen Desorption nach ^{13}CO-Vor- und NO-Nachadsorption erfolgte die Desorption von $^{13}CO_2$ und N_2 bis etwa 420 K im Verhältnis 1:1. Anhand des $^{13}CO_2$-Desorptionsprofils ist anzunehmen, daß diese Bedingung auch bis 600 K erfüllt war, oberhalb 450 K aber offenbar zusätzliche Quellen der N_2-Desorption existierten. Die Desorption von $^{13}CO_2$ wird daher quantitativ, die Desorption von N_2 zum

Teil auf den Abbau von Isocyanat durch NO entsprechend Gl.28 zurückgeführt.

Gemäß Tab. 10 dürfte die Desorption von N_2 zwischen 450 K und 550 K vornehmlich über die Reduktion von N_2O durch Cu^+ verlaufen sein (Lit. 139,207,208). Die auffallend starke N_2-Desorption oberhalb 690 K wird Tab. 10 zufolge mit dem Zerfall von Komplexen der Form NiN (Lit. 132,210) begründet, deren Anzahl nach der Gemischadsorption laut Abb. 35 b noch wesentlich größer war als nach der ^{13}CO-Vor- und NO-Nachadsorption. Die Erklärung hierfür ist sehr wahrscheinlich in der durch ^{13}CO induzierten Oberflächensegregation von Nickel (Lit. 192-194) während der Gemischadsorption zu sehen sowie darin, daß dieses Nickel sofort für NO zugänglich war. Wie die relativ intensive N_2-Desorption oberhalb 690 K zeigt, blieben diese NiN-Komplexe während der Adsorptionsphase weitgehend erhalten und spielten demzufolge hinsichtlich des Aufbaus von adsorbiertem Isocyanat nur eine untergeordnete Rolle. Daß dies keinesfalls für die Komplexe der Form CuN gelten konnte, beweist das ausgeprägte Minimum in der N_2-Desorption zwischen 550 K und 650 K. Es kann daher gefolgert werden (Lit. 17), daß der Grund für diese besondere Rolle des Kupfers darin lag, relativ leicht die Wertigkeitsstufe +1 anzunehmen, was im übrigen auch die relativ hohe Aktivität von Cu^+ für die NO/CO-Umsetzung erklären würde (Lit. 207). Möglicherweise wurde im Fall von Kupfer vorübergehend $Cu^+N^{13}CO^-$ gebildet,

während eine vergleichbare Zwischenstufe mit Nickel nicht wahrscheinlich war (Lit. 218).

Thermische Desorption von N_2O und ^{13}CO

Wie bei 10CuAl/red wurde gemäß Abb. 35 b auch bei 3Ni10CuAl/red eine Desorption von N_2O und ^{13}CO beobachtet. Diese unterschied sich von derjenigen der nickelfreien Probe vor allem dadurch, daß die ^{13}CO-Desorption insgesamt deutlich intensiver war, während dies für die N_2O-Desorption nur für Temperaturen oberhalb 450 K galt. Grundsätzlich können daher die gleichen Überlegungen wie bei 10CuAl/red herangezogen werden, weshalb in der intensivierten Desorption von N_2O und ^{13}CO wiederum eine Bestätigung für einen größeren Gehalt an Cu^+ als bei der nickelfreien Probe gesehen wird.

D) ZUSAMMENFASSUNG ALLER WESENTLICHEN MERKMALE DER NO/^{13}CO-EXPERIMENTE

Vorbemerkung

Im weiteren wird eine Übersicht über alle durchgeführten NO/^{13}CO-Experimente gegeben, wobei die nachfolgend zusammengestellten Bezeichnungen zugrundegelegt werden:

Bezeichnung	Experiment: Voradsorption von	Nachadsorption von	
1) NO/CO-Zyklus:	NO	^{13}CO	TD
2) CO/NO-Zyklus:	^{13}CO	NO	TD
3) Gemisch-Zyklus:	gleichzeitige Adsorption von NO und ^{13}CO im Verhältnis 1:1		TD

(TD = thermische Desorption)

In ihrer Gesamtheit stellten die NO/^{13}CO-Experimente eine naheliegende Erweiterung der TDS-Experimente mit nur einem Adsorptiv dar, wobei der Partialdruck während der Adsorptionsphasen bei letzteren allerdings etwa 5 mal so groß war. Ausgehend von den zuerst durchgeführten Experimenten mit nur einem Adsorptiv wurden bei den NO/^{13}CO-Experimenten grundsätzlich vergleichbare Ereignisse registriert, jedoch

waren die Reaktionsprodukte infolge der milderen Bedingungen während der Adsorptionsphasen weniger stark konzentriert und vor allem relativ zueinander anders verteilt. Für jedes NO/^{13}CO-Experiment konnten die Erkenntnisse aus den Adsorptionsphasen stets anhand der thermischen Desorptionsphasen bestätigt werden und waren ohne Ausnahme konsistent mit den Ergebnissen aus den TDS-Experimenten mit nur einem Adsorptiv.

Der Vollständigkeit halber sei nochmals darauf hingewiesen, daß bei keinem der Experimente von seiten des Trägermaterials wesentliche Auswirkungen auf die Vorgänge an der jeweiligen Probenoberfläche festzustellen waren.

a) 10CuAl/red: NO/^{13}CO-Experimente

NO/CO-Zyklus an 10CuAl/red

Während der Voradsorption von NO an 10CuAl/red liefen grundsätzlich die gleichen Oxidationsprozesse wie bei der NO-Einzeladsorption ab, im Unterschied hierzu waren die Einwirkungen von NO auf die Oberfläche aber deutlich weniger ausgeprägt. Demzufolge ließ sich anhand einer beständigeren N_2- (und N_2O-) Evolution die Dissoziation von NO über einen längeren Zeitraum hinweg beobachten und auch die Oxidation von Cu^+-Zentren durch NO erfolgte weniger rasch. Gegen Ende der NO-Voradsorption waren an der Oberfläche vornehmlich die Spezies NO-Cu^{2+} sowie adsorbierter Stickstoff

(CuN-Komplexe) und an Cu^{2+} gebundener, adsorbierter Sauerstoff anzutreffen. Dementsprechend kam es bei der Nachadsorption von ^{13}CO zur Ausbildung von Isocyanat sowie zur Evolution von $^{13}CO_2$, wobei letzterer eine Reduktion ionischer Kupferzentren zugrundelag. Andere Evolutionsprodukte waren während der zweiten Adsorptionsphase mit ^{13}CO nicht zu beobachten, insbesondere wurde an Cu^{2+}-Zentren gebundenes, adsorbiertes NO durch ^{13}CO nicht verdrängt.

Die nachfolgende thermische Desorptionsphase zeigte anhand einer charakteristischen N_2- und $^{13}CO_2$-Desorption unverkennbar den Abbau von Isocyanat durch irreversibel adsorbiertes NO an, wobei der geschwindigkeitsbestimmende Schritt erwartungsgemäß in der Desorption von NO lag. NO fand bevorzugt für den Abbau des Isocyanats Verwendung, die weitere Oxidation von elementarem Kupfer aus den metallischen Kristallitkernen spielte demgegenüber nur eine untergeordnete Rolle.- Wie vor allem dem N_2-Desorptionsprofil entnommen werden konnte, war das Isocyanat vornehmlich an die Oberfläche des Trägermaterials gebunden. Darüber hinaus ließ das N_2-Desorptionsprofil auch erkennen, daß alle CuN-Komplexe aus der NO-Voradsorption während der Nachadsorption von ^{13}CO quantitatv in Isocyanat umgewandelt worden waren.- Neben der N_2- und $^{13}CO_2$-Desorption wurde auch eine geringe Desorption von ^{13}CO registriert, und zwar seitens Cu^{+}-Zentren, die bei der ^{13}CO-Nachadsorption gebildet und nachfolgend mit ^{13}CO belegt worden waren.

Alle Vorstellungen die aus dem NO/CO-Zyklus hinsichtlich der Wechselwirkung zwischen ^{13}CO und adsorbiertem Sauerstoff bzw. CuN-Komplexen hergeleitet worden waren, ließen sich ohne Einschränkungen anhand des CO/NO-Zyklus bestätigen.

CO/NO-Zyklus an 10CuAl/red

Wie zu erwarten wurden bei der ^{13}CO-Voradsorption grundsätzlich die gleichen Vorgänge wie bei der alleinigen Adsorption von CO gefunden, wegen des kleineren Partialdrucks von ^{13}CO war im vorliegenden Fall die Adsorptionskapazität der Probe allerdings noch deutlich geringer. Aus diesem Grund waren bei der nachfolgenden Adsorption von NO vergleichbare Ereignisse wie bei der NO-Voradsorption zu beobachten, gleichzeitig jedoch auch ein (wenn auch schwacher) Einfluß des voradsorbierten ^{13}CO. Während der zweiten Adsorptionsphase mit NO diente dieses voradsorbierte ^{13}CO zum Aufbau von Isocyanat, weshalb die Evolution von N_2 geringfügig schwächer ausfiel als bei der NO-Voradsorption.

Hinweise für eine erwartungsgemäß kleine Menge an Isocyanat fanden sich auch bei den Desorptionsprofilen, die demzufolge qualitative Übereinstimmungen sowohl zu denjenigen des NO/CO-Zyklus als auch zu denjenigen des reinen NO-Zyklus zeigten: Grundsätzlich waren die Desorptionsprofile des CO/NO-Zyklus daher als Überlagerung von abgeschwächten Profilen aufzufassen, wie sie beim NO/CO-Zyklus bzw. bei der thermischen Desorption nach der Einzeladsorp-

tion von NO beobachtet worden waren. Entsprechend dem NO/CO-Zyklus wurde gefunden, daß auch im vorliegenden Fall am Trägermaterial gebundenes Isocyanat durch irreversibel adsorbiertes NO abgebaut wurde, andererseits aber NO in ausreichender Menge zur Verfügung stand um auch elementares Kupfer aus den Kristallitkernen zu oxidieren. Wie dem N_2-Desorptionsprofil anhand des thermischen Zerfalls von CuN-Komplexen zu entnehmen war, reichte der Anteil an voradsorbiertem ^{13}CO letztlich aber nicht aus, alle bei der NO-Nachadsorption gebildeten CuN-Komplexe quantitativ in Isocyanat umzuwandeln.-

Neuartige, bisher noch nicht beobachtete Vorgänge wurden beim Gemisch-Zyklus registriert, bei dem während der Adsorptionsphase NO und ^{13}CO gleichzeitig angeboten wurden:

Gemisch-Zyklus an 10CuAl/red

Während der Gemischadsorption war als Folge der gleichzeitigen Anwesenheit von ^{13}CO und NO die Dissoziation von NO nicht nur deutlich intensiver als bei der NO-Vor- bzw. NO-Nachadsorption, sondern auch über die gesamte Adsorptionsphase hinweg zu beobachten. Ein besonderes Merkmal der Gemischadsorption lag in der Ausbildung von Cu^+-Zentren, an denen ^{13}CO stärker als NO gebunden wurde und die auf diese Weise vor einer weiteren Oxidation durch NO bewahrt wurden. Im Vergleich zu den alternierenden Adsorptionsphasen entstanden auf der anderen Seite aber auch mehr Cu^{2+}-Zentren, so daß die gleichzeitige Einwirkung von NO

und ^{13}CO auf die Kupferkristallite insgesamt tiefgreifender war.

Mit zunehmender Dauer der Gemischadsorption kam es zu einer Umsetzung von NO und ^{13}CO zu N_2O und $^{13}CO_2$, wobei dieser Umsetzung ein Redoxprozeß zugrundelag, bei dem Kupfer der Wertigkeitsstufen Null und +1 ausschlaggebend beteiligt war. Die Ursachen dieser Umsetzung wurden darin gesehen, daß Cu^+ von ^{13}CO zu Cu^0 reduziert und von Sauerstoff aus der NO-Dissoziation wieder zu Cu^+ oxidiert wurde. Für die Entstehung von $^{13}CO_2$ und adsorbiertem Stickstoff kam somit dem relativ leichten Wertigkeitswechsel zwischen Cu^0 und Cu^+ eine besondere Bedeutung zu; die hierzu erforderliche Anwesenheit von Cu^+ zeigte, daß die Umsetzung an eine zumindest teilweise oxidierte Oberfläche gebunden war. Eine solche teilweise oxidierte Oberfläche wurde auch durch das Evolutionsprofil von N_2O bestätigt, wonach NO an der Oberfläche nicht mehr quantitativ sondern nur mehr teilweise dissoziierte und undissoziiert für eine Reaktion mit adsorbiertem Stickstoff zur Verfügung stand.

Während bei den alternierenden Adsorptionsphasen die Dissoziation von NO letztlich zum Erliegen kam, war sie bei der Gemischadsorption stets nachzuweisen und hatte eine verstärkte Ausbildung sowohl von Isocyanat als auch von Cu^{2+}-Zentren zur Folge. Dementsprechend war während der nachfolgenden thermischen Desorptionsphase eine intensivere Desorption einerseits von NO, andererseits von $^{13}CO_2$ und N_2 zu beobachten und daher ein ausgeprägterer Abbau des Iso-

cyanats durch desorbierendes NO. Daneben wurde durch eine charakteristische Desorption von N_2O und ^{13}CO auch die Existenz von Cu^+ angezeigt.

b) 3Ni10CuAl/red: Wirkung des Nickelzuschlages während der NO/^{13}CO-Experimente.

Als Folge der Existenz reiner metallischer Kupferkristallite wurden bei 3Ni10CuAl/red grundsätzlich vergleichbare Ergebnisse wie bei 10CuAl/red gefunden. Daneben waren im Fall der nickelhaltigen Probe aber auch ganz charakteristische Auswirkungen der Kupfer/Nickel-Legierungsteilchen festzustellen, wobei diesen im Hinblick auf eine verstärkte Wechselwirkung zwischen NO und ^{13}CO eine besondere Bedeutung zukam.

NO/CO-Zyklus an 3Ni10CuAl/red

Während der Voradsorption von NO kam es gegenüber der nickelfreien Probe zu einer deutlich intensiveren und länger andauernden Evolution von N_2, wofür eine gegenüber den reinen Kupferkristalliten langsamere Oxidation der Kupfer/Nickel-Legierungsteilchen verantwortlich gemacht wurde. Die Ursache für deren verzögerte Oxidation wurde in einer gegenüber den reinen Kupferkristalliten größeren Dispersion gesehen, die sowohl in den thermischen Desorptionsprofilen als auch bei allen übrigen Experimenten stets ihre Bestäti-

gung in einer größeren Zahl von Cu^{2+}-Zentren fand. Daneben spielte bei der Oxidation der Kupfer/Nickel-Legierungsteilchen aber auch die vergleichsweise hohe Präferenz von Nickel für Sauerstoff eine wichtige Rolle, weshalb im Vergleich zu 10CuAl/red bei der Voradsorption von NO mehr Cu^{+}-Zentren ausgebildet wurden, deren Oxidation zu einer verstärkten N_2O-Evolution führte. Entsprechend den zahlreicheren ionischen Kupferzentren lag gegen Ende der NO-Voradsorption mehr adsorbierter Sauerstoff als bei der nickelfreien Probe vor, weshalb es bei der nachfolgenden Adsorption von ^{13}CO zu einer intensiveren Evolution von $^{13}CO_2$ kam. Hinweise für eine durch ^{13}CO induzierte Oberflächensegregation von Nickel konnten bei der Nachadsorption von ^{13}CO nicht gefunden werden, was mit einer weitgehenden Oxidation der Kupfer/Nickel-Legierungsteilchen bei der vorausgegangenen NO-Voradsorption begründet wurde.

Während der nachfolgenden thermischen Desorptionsphase erwiesen sich die Kupfer/Nickel-Legierungsteilchen infolge ihrer vergleichsweise zahlreichen Cu^{2+}-Zentren an der Oberfläche als wirkungsvolles Depot für thermisch desorbierendes NO. Andererseits waren diese Teilchen aber auch für eine verstärkte Ausbildung von CuN-Komplexen und daher für einen höheren Anteil an Isocyanat verantwortlich, so daß im Vergleich zur nickelfreien Probe insgesamt ein deutlich intensiverer Abbau von Isocyanat durch desorbierendes NO gefunden wurde.- Die Entstehung des Isocyanats erfolgte vornehmlich über CuN-Komplexe, während NiN-Komplexe in dieser

Hinsicht keine nennenswerte Rolle spielten und statt dessen bei ihrem Zerfall eine charakteristische Desorption von N_2 verursachten. Es wurde gefolgert, daß der Grund hierfür in dem Unvermögen des Nickels lag, die Wertigkeitsstufe +1 anzunehmen.

CO/NO-Zyklus an 3Ni10CuAl/red

Im Vergleich zu 10CuAl/red wurde als Folge des Nickelzuschlages während der ^{13}CO-Voradsorption eine deutlich höhere Adsorptionskapazität für ^{13}CO und in diesem Zusammenhang eine Segregation von elementarem Nickel an die Oberfläche der Kupfer/Nickel-Legierungsteilchen festgestellt. Dies hatte im Vergleich zur nickelfreien Probe Auswirkungen während der NO-Nachadsorption dahingehend, daß eine intensivere Evolution von N_2 sowie eine erneute Reduktion der Oberfläche durch voradsorbiertes ^{13}CO beobachtet wurde.

Während der nachfolgenden thermischen Desorptionsphase ließ sich die Wirkung des Nickelzuschlages besonders gut am Desorptionsprofil von N_2 erkennen. Zusammen mit dem $^{13}CO_2$-Desorptionsprofil zeigte dieses gegenüber 10CuAl/red zunächst verstärkt den Abbau von Isocyanat durch irreversibel adsorbiertes NO an, wobei der Depotwirkung der Kupfer/Nickel-Legierungsteilchen für NO eine wesentliche Bedeutung zukam. Gleichzeitig wurden anhand des N_2-Desorptionsprofils NiN-Komplexe in bemerkenswert hoher Konzentration festgestellt, andererseits aber auch eine erstaunlich

geringe Anzahl an CuN-Komplexen gefunden. Dieses Ergebnis bestätigt damit zum einen die Oberflächensegregation von Nickel, zum anderen aber auch die Vorstellung, daß Isocyanat in erster Linie über Kupfer und nicht über Nickel gebildet wurde. Wie zu erwarten äußerte sich die gegenüber Kupfer höhere Präferenz von Nickel für Sauerstoff in einem bemerkenswert hohen Gehalt an einwertigem Kupfer, das im Ablauf der thermischen Desorptionsphase von NO (und N_2O) zu Cu^{2+} oxidiert wurde.

Gemisch-Zyklus an 3Ni10CuAl/red

Gegenüber der nickelfreien Probe wurde während der Gemischadsorption von NO und ^{13}CO eine deutlich intensivere Dissoziation von NO beobachtet. Der Grund hierfür lag zum einen in der relativ großen Dispersion der Kupfer/Nickel-Legierungsteilchen sowie darin, daß Nickel während der Gemischadsorption, induziert durch ^{13}CO, an die Oberfläche der Kupfer/Nickel-Legierungsteilchen segregierte und dort ohne zeitliche Verzögerung für NO zugänglich war. Darüber hinaus führte die hohe Präferenz von Nickel für Sauerstoff dazu, daß gegenüber 10CuAl/red wesentlich mehr Cu^{+}-Zentren ausgebildet wurden und daher gegen Ende der Gemischadsorption eine deutlich intensivere Umsetzung von NO und ^{13}CO zu N_2O und $^{13}CO_2$ beobachtet werden konnte.

Die gegenüber 10CuAl/red durch den Nickelzuschlag bedingte, intensivere Dissoziation von NO äußerte sich auch in den thermischen Desorptionsprofilen, die erwartungsgemäß

einen deutlich höheren Gehalt der Probe an Isocyanat erkennen ließen. Wie insbesondere das N_2-Desorptionsprofil erneut bestätigte, erfolgte die Ausbildung des Isocyanats über Kupfer und nicht über Nickel, was dem Unvermögen von Nickel zugeschrieben wurde, die Wertigkeitsstufe +1 anzunehmen. In diesem Sinne kam dem leichten Wertigkeitswechsel zwischen Cu^0 und Cu^+ auch im Hinblick auf den Aufbau von Isocyanat eine besondere Bedeutung zu. Wie zu erwarten wurde der gegenüber der nickelfreien Probe erhöhte Anteil an Cu^+ durch eine intensivere Desorption von ^{13}CO und N_2O bestätigt.

Zusammenfassend kann man die wesentlichen Vorgänge während des Gemisch-Zyklus an 3Ni10CuAl/red darin sehen, daß Nickel zu Beginn der Adsorptionsphase gasinduziert an die Oberfläche der gegenüber den reinen Kupferkristalliten stärker dispergierten Kupfer/Nickel-Legierungsteilchen segregierte, daß dort adsorbiertes ^{13}CO durch NO verdrängt wurde und über die verstärkte Dissoziation von NO in erhöhtem Maße NiN-Komplexe ausgebildet wurden.

LITERATURVERZEICHNIS

1: Global 2000: Council on Environmental Quality
Verlag Blue Angel / Zweitausendeins, Frankf. (1984)

2: Kummer J.T.:
J.Cat. 38 166 (1975)

3: Shelef M.:
Cat.Rev. 11 1 (1975)

4: Taylor K.C., Klimisch R.L.:
J.Cat. 30 478 (1973)

5: Manogue W.H.: Proc. 5th Int.Congr.Cat,
Palm Beach (1972): Vol. 1, 272

6: Shelef M., Kummer J.T.:
Chem.Eng.Progr.Symp. 67 74 (1971)

7: Shelef M., Otto K., Gandhi K.:
J.Cat. 12 361 (1968)

8: Shelef M., Otto K.:
J.Cat. 10 408 (1968)

9: Friedman R.M., Freeman J.J., Lytle F.W.:
J.Cat. 55 10 (1978)

10: Shelef M., Wheeler M., Yao H.:
Surf.Sci. 47 697 (1975)

11: Barber M., Sharpe P., Vickerman J.:
J.Cat. 41 240 (1976)

12: Ertl G., Hierl R., Knoezinger H., Thiele N., Urbach H:
Appl.Surf.Sci. 5 49 (1980)

13: Summers J., Klimisch R.: Proc. 5th Int.Congr.Cat. (Palm Beach, 1972) Vol. 1, 293

14: Wolberg A., Ogilvie J., Roth J.: J.Cat. 19 86 (1970)

15: Lo Jacono M., Cimino A., Inversi M.: J.Cat. 76 320 (1982)

16: Urbach H: Diss. Univ. München (1980)

17: Thiele N.: Diss. Univ. München (1979)

18: Falconer J.L., Schwarz J.A.: Cat.Rev. 25(2) 141 (1983)

19: Ungarish M., Schmidt L.D.: Appl.Surf.Sci. 17 23 (1983)

20: Menzel D.: Ed. Gomer R., Interactions on Metal Surfaces, Springer (1975): S. 102-124,

21: Cvetanovic R.J., Amenomiya Y.: Cat.Rev. 6 21 (1972)

22: Cvetanovic R.J., Amenomiya Y.: Adv.Cat. 17 103 (1967)

23: Redhead P.A.: Vacuum 12 203 (1962)

24: Ettre L., McFadden W.H.: Ancillary Techniques of Gas Chromatography, John Wiley (1969): S. 158-225

25: Gudzinowicz B.J., Gudzinowicz M.J., Martin H.F.: Fundamentals of integrated GC-MS III, (Chrom.Sci.Series VII), Marcel Dekker (1977)

26: McFadden W.H.: Techniques of combined GC-MS, John Wiley (1973): S. 164-220

27: Cornu A., Massot R.: Compilation of MS-Data I, Heyden and Son (1975)

28: Stenhagen E., Abrahamsson S.: Atlas of MS-Data, Intersci.Publ. (1969)

29: Heller S.R., Milne G.W.A.: EPA/NIH MS-Data Base I, National Bureau of Standards (1978)

30: Roboz J.: Introduction to MS, Instrument. and Techniques, Intersci.Publ. John Wiley (1968): S. 159

31: Gingerich K.A.: MS in Inorg. Chemistry, Ed. Gould R.F. (1968): Am.Chem.Soc.: S. 291

32: Brunnée C., Voshage H.: Massenspektrometrie, K. Thiemig München (1965): S.119 f,

33: Rieck J.S., Bell A.T.: J.Cat. 85 143 (1984)

34: Gorte R.J.: J.Cat. 75 164 (1982)

35: Pavlicek J.: Appl.Surf.Sci. 8 412 (1982)

36: Gorte R., Schmidt L.D.: Appl.Surf.Sci. 3 381 (1979)

37: Brenner A., Hucul D.A.: J.Cat. 56 134 (1979)

38: Tompkins F.C.: Chemisorption of Gases on Metals (Academic Press, 1978)

39: Chan C.M., Aris R., Weinberg W.H.:
Appl.Surf.Sci. 1 360 (1978)

40: King D.A.:
Surf.Sci. 47 384 (1975)

41: Smutek M., Cerny S., Buzek F.:
Adv.Cat. 24 343 (1975)

42: Kleint C., Hartmann B., Meyer H.:
Z.phys.Chem. 250 315 (1972)

43: McCarrol B.:
J.Appl.Phys. 40 1 (1969)

44: van Heek K.H., Jüntgen H.:
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 72 1223 (1968)

45: Schubart W.:
Diss. Univ. München (1981)

46: Schwedt G.: Chromatographische Trennmethoden,
G. Thieme-Verlag Stuttgart (1979): S. 75-77

47: Rödel W., Wölm G.: Grundlagen der Gaschromatographie,
VEB (1979): S. 72-74

48: Schomburg G.: Gaschromatographie,
Verlag Chemie/Taschentext Nr. 48 (1977): S. 41-49

49: Gudzinowicz B.J., Gudzinowicz M.J., Martin H.F.:
Fundamentals of integrated GC-MS, Part 1
(Chrom.Sci.Series VII), Marcel Dekker (1976)

50: Kaiser R.: Chromatographie in der Gasphase:
BI 468/a (1969)

51: Leibnitz F., Struppe H.G.: Handbuch der
Gaschromatographie, Verlag Chemie (1967): S. 245

52: Littlewood A.B.: Gas Chromatography Kap. 10.7:
(Acad. Press, 1970)

53: Blauth E.W.: Dynamische Massenspektrometer,
Verlag Vieweg und Sohn, Braunschweig (1965)

54: Kienitz H.: Massenspektrometrie,
Verlag Chemie (1968): S. 240 f.

55: Benz W.: Massenspektrometrie organischer Verbindungen,
Akad. Verlagsges. (1969): S. 277 f.

56: Spiteller G.: Massenspektroskopische Strukturanalyse
organischer Verbindungen, Verlag Chemie (1966)

57: McFadden W.H.:
J.Chrom.Sci. 17 1 (1979)

58: Brooks C.J.W., Edmonds C.G.: Ed. Middleditch B.S.,
Practical MS, Plenum Press New York (1979): S. 76-80

59: Millard B.J.:
Quant. MS, Heyden and Son (1978): S. 18-24

60: Junk G.A.:
Int.J.Mass Spectrom. Ion Phys. 1 8 (1972)

61: Blum W., Müller S., Hrosch W.:
CZ-Chemie-Technik 1 385 (1972)

62: Freedman A.N.:
Anal.Chim.Acta 59 19 (1972)

63: Blum W., Hrosch W.:
Neue Technik 12 1 (1971)

64: Kranz R.:
Messtechnik 121 6 (1968)

65: Ryhage R.:
Ark. Kem. 305 26 (1967)

66: Becker E.W.: Separation of Isotopes Ed. London H.
George Newness Ltd. London (1962)

67: Tsikoza L.T., Torasova D.V., Ketchik S.V., Maksimov
N.G., Popovskii V.V.:
Kinet. Katal. 22 1022 (1982)

68: MTP Intern.Rev.Sci. Inorg.Chem.:
Series 2 by H.Emeleus, Butterworth (1974): S. 48

69: Arjomand M., Machin J.:
JCS Dalton Trans. S. 1055 (1975)

70: Inui T., Miyake T., Fukuda K., Takegami Y.:
Appl.Cat. 6 165 (1983)

71: Maciver D.S., Tobin H.H., Barth R.T.:
J.Cat. 2 484 (1963)

72: Lippens B.C.:
Diss. Univ. Delft (1961)

73: Borello E., Cimino A., Ghiotti G., Lo Jacono M.,
Schiavello M., Zecchina A.:
Discuss.Farad.Soc. 52 149 (1971)

74: Greenwood N.N.: Ionenkristalle, Gitterdefekte und
nichtstöchiometrische Verbindungen,
Verlag Chemie (1973): S. 89-97

75: Knözinger H., Ratnasamy P.:
Cat.Rev. 17 31 (1978)

76: Peri J.B.:
J.Phys.Chem. 69 220 (1965)

77: Shkrabina R.A., Moroz E.M., Levitskii E.A.:
Kinet. Katal. 22 1015 (1981)

78: Newsome J.W., Heiser H.W., Russel A.S., Stumpf H.C.:
Alumina Properties Tech. Paper 10 ALCOA Pittsb. (1960)

79: Pierron E.D., Rashkin J.A., Roth J.F.:
J.Cat.: 9 38 (1967)

80: Handbook of Chem. and Phys.,
CRC Press (1980): S. B 77

81: Takeuchi T., Takayasu O., Tanada S.:
J.Cat.: 54 197 (1978)

82: Khasanov F.N., Vorobev V.N., Talipov G.S.:
Kinet. Katal. 19 577 (1978)

83: Wolberg A., Roth J.F.:
J.Cat.: 15 250 (1969)

84: Ulmann: Enzyklopädie der techn. Chemie XV
Verlag Chemie (1978)

85: J.Phys.Chem.Ref.Data:
1 762 (1972)

86: Lokhov Y.A., Morozov L.N., Davydov A.A., Kostrov V.V.:
Kinet. Katal. 21 585 (1980)

87: Sventsitskii E.S., Vorobev V.N., Talipov G.S.:
Kinet. Katal. 18 164 (1977)

88: Ng K., Hercules D.:
J.Phys.Chem.: 80 2094 (1976)

89: Lo Jacono M., Schiavello M., Cimino A.:
J.Phys.Chem. 75 1044 1971

90: Navrotsky A., Kleppa O.:
J.Inorg.Nucl.Chem. 30 479 (1968)

91: Tretjakow J., Schmalzried H.:
Ber. Bunsenges. 69 397 (1965)

92: Stone F.S., Tiley R.:
Reactivity of Solids, Elsevier (1965): S. 583

93: Berger P.A., Roth J.F.:
J.Phys.Chem. 71 4307 (1967)

94: Jacob K.T., Alcock C.B.:
J.Am.Ceram.Soc. 58 192 (1975)

95: Forster D., Horrocks D.:
Inorg.Chem. 6 339 (1967)

96: Jacobson P.E., Selwood P.W.:
J.Am.Chem.Soc. 76 2641 (1954)

97: Neff H.: Grundlagen und Anwendungen der Röntgen-Feinstruktur-Analyse, Oldenburg-Verlag (1962): S. 299-311

98: Whyte T.E.:
Cat.Rev. 8 117 (1973)

99: Birks L.S., Friedman H.:
J.Appl.Phys. 17 687 (1946)

100: Clark G.L., Rhodes H.D.:
Ind.Eng.Chem. 12 66 (1940)

101: Kaiser R.: Chromatographie in der Gasphase,
BI 468/468a (III,2): S. 488

102: D'Ans J., Lax E.: Taschenbuch für Chemiker und
Physiker I, Springer (1967): S. 1466

103: Handbook of Chem. and Phys.:
CRC Press (1980): S. E 2

104: Kohlrausch F.: Praktische Physik III,
Teubner (1968): S. 71

105: Kiser R.W.: Introduction to MS and its Application:
Prentice Hall (1965)

106: Lampe F.W., Franklin J.L., Field F.H.:
J.Am.Chem.Soc. 79 6129 (1957)

107: Spannheimer H.:
Diss. Univ. München (1965)

108: Schpolski E.W.: Atomphysik I,
VEB (1967): S. 67

109: Finkelnburg W.: Einf. in die Atomphysik,
Springer (1964): S. 35

110: Otto A.: Analysis mit dem Computer,
B.G. Teubner Stuttgart (1985): S. 193-207

111: Becker, Dreyer, Haacke, Nabert: Numerische Mathematik
für Ingenieure, B.G. Teubner (1977): S. 177-185

112: Selder H.: Einf. in die num. Math.,
C. Hanser München (1979): S.62 f

113: Handbuch der Mathematik:
Buch und Zeit/Köln (1967): S. 707 f.

114: Zurmühl R.: Praktische Mathematik, Kap. II,
Springer (1965)

115: Nestler F.H., Cassidy H.G.:
J.Am.Chem.Soc. 72 680 (1950)

116: Hurd C.D., Thomas G.R., Frost A.A.:
J.Am.Chem.Soc. 72 3733 (1950)

117: Phillips C.S.G:
Disc. Faraday Soc. 7 241 (1949)

118: Morrow B.A., Moran L.E.:
J.Cat. 62 294 (1980)

119: Morrow B.A., Sont W.N., Onge A.S.:
J.Cat. 62 304 (1980)

120: Kugler E.L., Kokes R.J., Gryder J.W.:
J.Cat. 36 142 (1975)

121: Zecchina A., Garrone E., Morterra C., Collucia S.:
J.Phys.Chem. 79 978 (1975)

122: Peri J.B.:
J.Phys.Chem. 78 588 (1974)

123: Peri J.B.:
J.Phys.Chem. 86 1615 (1982)

124: Yao H.C., Rothschild W.G.:
Chem. Uses Molybdenum, 4.Proc.Int.conf. 31-4 (1982)

125: London J.W., Bell A.T.:
J.Cat. 31 32 (1973)

126: Pozdnyakov D.V., Filimonov V.N.:
Adv.Molec.Relax.Proc. 5 55 (1973)

127: Pozdnyakov D.V., Filimonov V.N.:
Kinet. Katal. 14 655 (1973)

128: Bamford C.H., Tipper F.H.:
Compr.Chem.Kin. Vol. 6 S. 180 (1972)

129: Kirk - Othmer: Encyclop. Chem. Techn. Vol.6,
John Willey (1965): S. 274

130: Gentry S.J., Walsh P.T.:
J.Chem.Soc.Faraday Trans. 1 78 1515 (1982)

131: London J.W., Bell A.T.:
J.Cat. 31 96 (1973)

132: Kirby R.E., McKee C.S., Renny L.V.:
Surf.Sci. 97 457 (1980)

133: Lokhov Y.A., Musil Z., Davydov A.A.:
Kinet. Katal. 20 207 (1979)

134: Lokhov Y.A., Davydov A.A.:
Kinet. Katal. 20 1239 (1979)

135: Johnson D.W., Matloob M.H., Roberts M.W.:
J.Chem.Soc.Faraday Trans. 1 75 2143 (1979)

136: Matloob M.H., Roberts M.W.:
J.Chem.Soc.Faraday Trans. 1 73 1393 (1977)

137: Scholten J.J.F., Konvalinka J.A.:
Trans. Faraday Soc. 65 2465 (1969)

138: Osinga T.J., Linsen B.G., Van Beek W.P.:
J.Cat. 7 277 (1967)

139: Shelef M., Otto K.:
J.Cat. 10 408 (1968)

140: Juza R., Hahn H.:
Z.Anorg.Allg.Chemie 244 133 (1940)

141: Gulbransen E.A., McMillan W.R.:
J.Electr.Soc. 10 393 (1952)

142: Cruzan C.G., Miley H.A.:
J.Appl.Phys. 11 631 (1940)

143: Voge H.H., Atkins L.T.:
J.Cat. 1 171 (1962)

144: Lumbeck H., Voitlaender J.:
Z.Phys.Chem. 79 245 (1972)

145: Kirk - Othmer:
Encycl. Chem.Techn. 4, Intersci. Publ. (1949): S. 472

146: Ullmann: Enzykl. techn. Chemie 15,
Verlag Chemie (1978): S.560 f.

147: Landolt - Boernstein: Zahlenwerte und Funktionen 1/4,
Springer (1955): S. 29

148: D'Ans J., Lax E.: Taschenbuch f. Chemiker und Phys. I,
Springer (1967): S.322

149: Dubois L.H.:
Surf.Sci. 119 399 (1982)

150: Kleber W.: Einführung in die Kristallographie,
VEB Technik (1973): S. 258

151: Tibbetts G.G.:
J.Chem.Phys. 70 3600 (1979)

152: Tibbetts G.G., Burkstrand J.M., Tracy J.C.:
Phys.Rev. B 15 3652 (1977)

153: Kleimann G.G., Burkstrand J.M.:
Solid State Comm. 21 5 (1977)

154: Burkstrand J.M.,Kleimann G.G.,Tibbetts G.G.,Tracy J.C:
J.Vac.Sci.Techn. 13 291 (1976)

155: Benndorf C., Caus H., Egert B., Seidel H., Thieme F.:
J.Electron Spectr. Rel.Phenom. 19 77 (1980)

156: Gentry S.J., Hurst N.W., Jones A.:
J.Chem.Soc.Faraday Trans. 1 77 603 (1981)

157: Orlowa G.N.,Frolnika I.T.,Lebedev V.M.,Mishchenko Y.:
Kinet. Katal. 18 809 (1977)

158: Khulbe K.C., Mann R.S.:
Cat.Rev. 24 311 (1982)

159: Ponec V.:
Int.J.Quant.Chem. 12 1 (1977)

160: Castle J.E.:
Corr.Sci 19 475 (1979)

161: Castle J.E., Nasserian-Riabi M.:
Corr.Sci 15 537 (1975)

162: Sartell J.A., Bendel S., Johnston T.L., Li C.H.:
Trans.Am.Soc.Met. 50 1047 (1958)

163: Yamashina T., Nagamatsuya T.:
J.Electr.Soc. 111 249 (1964)

164: Smart J.S., Smith A.A.:
Met.techn.am.Inst.min.metal.Eng. 1 1434 (1942)

165: Fink P.:
Z.Chem. 8 234 (1967)

166: Fink P.:
Z.Chem. 7 284 (1967)

167: Yakerson V.I., Lafer L.I., Danyushevskii V.Y.,
Rubinshtein A.M.:
Izv.Akad.Nauk SSSR 1 26 (1969)

168: van Dillen A.J., Geus J.W., De Jong K.P.,
van der Meijden J.: J.Chim.Phys. 78 979 (1981)

169: Hierl R., Knoezinger H., Urbach H.:
J.Cat. 69 475 (1981)

170: Takezawa N., Kobayashi H., Shimokawabe M.:
Appl.Cat. 3 381 (1982)

171: Prinsloo J.J., Gravelle P.C.:
J.Chem.Soc. Faraday Trans. 1 78 273 (1982)

172: Zivkovic Z., Bogosavljevic D., Zlatkovic V.:
Thermochim.Acta 18 235 (1977)

173: Zivkovic Z., Bogosavljevic D., Zlatkovic V.:
Thermochim.Acta 18 310 (1977)

174: Dollimore D., Taylor T.:
Proc. 7th Int.Conf.Therm.Anal. 1, Ed. B. Miller,
John Wiley (1982): S. 636

175: Mu J., Perlmutter D.:
Thermochim.Acta 49 207 (1981)

176: Davydov A. A., Budneva A. A.:
React.Kinet.Catal.Lett. 25 121 (1984)

177: Tamman G., Marais C.:
Z.Anorg.Allg.Chemie 135 127 (1929)

178: Juliard A.:
Bull.Soc.Chim.Belg. 41 138 (1932)

179: Hollemann A.F., Wiberg E.:
Lehrbuch der anorg. Chemie, de Gruyter (1964): S.468

180: Tyutyunnikov B.N., Slinkin A.A., Paper T.F., Arkhipov P.P.: Kinet. Katal. 12 201 (1969)

181: Dell R.M., Stone F.S.: Trans. Faraday Soc. 50 501 (1954)

182: Amerikov V.G., Kasatkina L.A.: Kinet. Katal. 12 137 (1971)

183: Alkhazov T.G., Gason-Zade G.Z., Mukerdzhi, T.K.: Kinet. Katal. 23 70 (1982)

184: Ueno A., Hochmuth J.K., Bennett C.O.: J.Cat. 49 225 (1977)

185: Rudham R., Stone F.S.: Chemis.Symp.Staffordshire, Ed. W.E.Garner, Butterworth Sci.Publ. (1957): S. 205

186: Wandelt K., Brundle C.R.: Phys.Rev.Letters 46 1529 (1981)

187: Ullmann: Enzyklop.techn.Chemie 17, Verlag Chemie (1979): S.296

188: Schmidt M.: Anorg.Chemie 2, BI 150/150 A: S.65

189: Hobert H.: Z.Chem. 2 73 (1966)

190: Harberts J.C., Bourgonje A.F., Stephan J.J., Ponec V.: J.Cat. 47 92 (1977)

191: Yu K.Y., Ling D.T., Spicer W.E.: J.Cat. 44 373 (1976)

192: van Dijk W.L., Grönewegen J.A., Ponec V.: J.Cat. 45 277 (1976)

193: Chehab F., Erhart H., Kirstein W., Thieme F.:
J.Cat. 73 288 (1982)

194: Kuijers F., Ponec V.:
Surf.Sci. 68 294 (1977)

195: Gmelin: Handbuch der Anorganischen Chemie: Kupfer
Band 60 A / 8.Aufl., Verlag Chemie (1955): S.1237

196: von Backo F.:
Monatsh. 37 119 (1916)

197: Brody E., Millner T.:
Z.Anorg.Allg.Chem. 164 86 (1927)

198: Galuszka J., Chang J.R., Amenomiya Y.:
J.Cat. 68 172 (1981)

199: Barber M., Vickerman J.C., Wolstenholme J.:
J.Chem.Soc. Faraday Trans. 1 72 40 (1976)

200: Hofmann/Ruedorff:
Anorganische Chemie, Vieweg, (1966): S.689

201: Dalmon J.A., Primet M., Martin G.A., Imelik B.:
Surf.Sci. 50 95 (1975)

202: Alexeyev A., Terenin A.:
J.Cat. 4 440 (1965)

203: Shelef M.:
Cat.Rev. 11 1 (1975)

204: Gandhi H.S., Shelef M.:
J.Cat. 24 241 (1972)

205: Yao H.C., Shelef M:
J.Cat. 31 377 (1973)

206: Solymosi F., Rasko J:
J.Chem.Soc.Faraday Trans. 1 76 2383 (1980)

207: Dell R.M., Stone F.S., Tiley P.F.:
Trans. Faraday Soc. 49 201 (1953)

208: Schwab G.M., Drikos G.:
Z.Phys.Chem. 186 348 (1940)

209: Scale T.S., Richardson J.T.:
J.Cat. 79 378 (1983)

210: Solymosi F., Berko A.:
Surf.Sci. 122 275 (1982)

211: Solymosi F., Kiss J.:
Surf.Sci. 104 181 (1981)

212: Solymosi F., Kiss J.:
Proc.8th Int.Vac.Congr., 4th Int.Conf.Solid Surf.1,
Cannes (1980): S. 213

213: Solymosi F., Rasko J.:
J.Molec.Cat. 3 305 (1977)

214: Solymosi F., Rasko J.:
J.Cat. 65 235 (1980)

215: Solymosi F., Voelgyesi L, Sarkany J.:
J.Cat. 54 336 (1978)

216: Dalla Betta R.A., Shelef M.:
J.Molec.Cat 1 431 (1975)

217: Solymosi F., Sarkany J.:
Appl.Surf.Sci. 3 68 (1979)

218: Hollemann A.F., Wiberg E.: Lehrbuch Anorg. Chemie:
(Berlin, 1964) 57-70.Aufl.: S.557

A N H A N G ELEKTRONISCHE DATENVERARBEITUNG

Die vorliegende Arbeit wurde mit Hilfe eines Textverarbeitungssystems abgefaßt, das aus einem IBM-Personal Computer, einem Typenrad-Drucker (Brother HR 15) und dem Textverarbeitungsprogramm MS-Word bestand.

Die Auswertung der Meßdaten erfolgte mit einem Commodore-Computer (PET 2001) dessen Betriebssystem erweitert und dessen Speicherkapazität auf 32 kByte ausgebaut war; für die Ausgabe der Ergebnisse standen ein Matrixdrucker und ein DIN A4-Plotter zur Verfügung. Unter Zugrundelegung dieser Hardwarekonfiguration wurden drei Programme in Basic erstellt, wobei besonders auf eine dialogorientierte Benutzerführung sowie auf die Gliederung und Kommentierung der Programme geachtet wurde. Im weiteren werden diese drei Programme hinsichtlich ihrer wichtigsten Eigenschaften erläutert und abschließend die Programmausdrucke angegeben.

Programm	Anwendungsgebiet
1) TDS-240682	Verarbeitung der Meßdaten und tabellarische sowie zeichnerische Ausgabe der Ergebnisse
2) FIT-090382	Berechnung und zeichnerische Ausgabe von Regressionsfunktionen der Art A + B * Exp(C * X) und A + B * X
3) LIT-200784	Dateiverwaltung von Literaturzitaten

1) TDS: Programm zur Verarbeitung der Meßdaten

Das Programm TDS sah aus Gründen der Speicherkapazität als erstes eine selbsttätige Löschung aller, das Programm ergänzenden Kommentare vor sowie nachfolgend die Eingabe der Meßdaten, entweder von Hand oder über den Massenspeicher. Es erwies sich als zweckmäßig, die Werte der unterschiedlichen Meßkurven in Form von Datenblöcken zusammenzufassen und jeden Block durch die Eingabe einer spezifischen Kennung zu charakterisieren. In diese Kennung waren alle, die jeweilige Meßkurve kennzeichnenden Merkmale aufzunehmen, also die Art der Probe, deren Ausgangszustand, das jeweilige Adsorptivgas, die Nummer des Experimentes und die Masse deren Profil dargestellt werden sollte.- Da sich die Dateneingabe stets als sehr zeitaufwendig erwies und die Daten in der zunächst eingegebenen Form mit jeder Programmänderung gelöscht wurden, erschien es sinnvoll, einmal eingegebene Daten in den Programmspeicher umzuladen. Dieser Vorgang konnte dadurch automatisiert werden, daß die Daten als Data-Anweisungen auf dem Bildschirm generiert und der Übernahme-Befehl (Return) mit Hilfe des Tastaturpuffers aufgerufen wurde. Auf diese Weise ließ sich eine automatisierte Abänderung des Programmspeicher-Inhalts erreichen und damit (anhand der ebenfalls übernommenen Kennung) eine selbsttätige Anpassung des Programms an vorgegebene Bedingungen, was einen ersten Entwicklungsschritt in Richtung eines lernfähigen Programms aufzeigt.

Infolge der eindeutigen Zuordnung zwischen Kennung und Meßkurve konnte der Verarbeitungsmodus der Kennung entnommen und der Benutzer von diesbezüglichen Entscheidungen entlastet werden. Abhängig von der Kennung wurden die Meßdaten anhand hierarchisch gestaffelter Subroutinen im Sinne von Tabelle 5 weiter verarbeitet und dabei die jeweils ablaufenden Vorgänge und die gerade bearbeiteten Datenblöcke auf dem Bildschirm dargestellt. Nach der Durchführung aller erforderlichen Korrekturen waren vom Benutzer diejenigen Datenblöcke auszuwählen, die für die spätere Ausgabe weiter aufbereitet werden sollten. Der Reihe nach erfolgte für diese ausgewählten Blöcke

1) eine Bestimmung sämtlicher Maxima hinsichtlich der Lage und Intensität, wobei zur Festlegung asymmetrischer Maxima kubisch interpoliert wurde,

2) eine Normierung der berechneten Werte mit Hilfe des absoluten Maximums,

3) die Berechnung der durch den jeweiligen Datenblock vor der Normierung repräsentierten Kurvenfläche,

4) die Eingabe von Zeichenparametern wie z.B. Dehnungsfaktor und die Wahl der Achsendarstellung.

Der Übersicht halber wurden die wichtigsten berechneten und die über die Tastatur eingegebenen Werte zunächst auf dem Bildschirm angezeigt und diese Werte erst danach, zusammen mit allen übrigen Daten, für die tabellarische bzw. zeichnerische Ausgabe aufbereitet. Vor der endgültigen Ausgabe der Ergebnisse auf dem Drucker, Plotter oder Mas-

senspeicher war es möglich, die betreffenden Daten in Form einer Tabelle auf dem Bildschirm zu überprüfen und gegebenenfalls abzuändern.

Im Fall der tabellarischen Ausgabe auf dem Drucker konnte zwischen einer Kurzfassung der berechneten Ergebnisse und einer kommagerechten, auf 2 Stellen gerundeten Darstellung sämtlicher (eingegebener und berechneter) Daten gewählt werden. Ferner war zu jedem Zeitpunkt des Programmablaufs die Erstellung einer Hardcopy des Bildschirminhalts möglich.

Die Vorbereitung des Zeichenvorgangs erfolgte menügesteuert und erlaubte es, beliebig zwischen der Darstellung der Datenblöcke und des Koordinatenrahmens auszuwählen. Aus Gründen einer flexiblen Darstellung der auf dem Plotter auszugebenden Kurven war es möglich, die Kurven auf 5 verschiedene Arten gestrichelt zu zeichnen und in Ordinatenrichtung beliebig zu dehnen. Im Verlauf des Zeichenvorgangs wurden zwischen jeweils zwei benachbarten Werten 4 zusätzliche Stützstellen kubisch interpoliert und treppenartig untereinander sowie mit den ursprünglichen Werten verbunden. Die Art dieser Verbindung war durch die Arbeitsweise des Plotters festgelegt, wonach Plotschritte nur in horizontaler und vertikaler Richtung sowie unter 45° zu diesen beiden Richtungen möglich waren. Die zur Verbindung zweier Stützstellen erforderlichen Plottschritte wurden mit Hilfe eines "Vektorgenerators" stets so ermittelt, daß ihre Anzahl minimal war. Restbeträge unterhalb der Schrittweite

von 0,1 mm wurden von Plotschritt zu Plotschritt aufsummiert und berücksichtigt, sobald der Summenwert größer als eine Schrittweiteneinheit war.

2) FIT: Programm zur Berechnung und zeichnerischen Ausgabe von Regressionsfunktionen der Art A + B * EXP(C * X) und A + B * X

Die numerische Verarbeitung der Meßergebnisse machte es erforderlich, gemessene Zusammenhänge analytisch zu beschreiben. Zu diesem Zweck wurden Ausgleichsrechnungen durchgeführt und lineare sowie exponentielle Regressionskurven im Sinne einer minimalen quadratischen Abweichung berechnet. Solange der genaue analytische Zusammenhang nicht bekannt war, erwies sich die Funktion

$$Y = A + B * e^{(C * X)} \qquad \text{(Gl. I)}$$

für eine analytische Beschreibung der zur Diskussion stehenden funktionellen Zusammenhänge als besonders gut geeignet und führte im Vergleich zu anderen Arten von Funktionen stets zu bemerkenswert kleinen Fehlern.

Im weiteren wird die lineare Regression als bekannt vorausgesetzt und der Ablauf des Programms FIT sowie das Verfahren beschrieben, mit dem die Parameter A, B und C der Exponentialfunktion bestimmt wurden.

Zu Beginn des Programms FIT waren als erstes die X-Werte und danach die Y-Werte der zu bearbeitenden Meßreihe einzugeben. Nach dem Eingabevorgang wurden diese Werte als Data-Anweisungen in den Programmspeicher übernommen, tabellarisch auf dem Bildschirm dargestellt und wahlweise im Sinne ansteigender X-Werte angeordnet. Im Anschluß daran war die gewünschte Regressionsfunktion anzugeben und es folgte die Berechnung der jeweiligen Parameter sowie der zugehörigen Fehler und die Ausgabe der Zahlenwerte auf dem Bildschirm. Abschließend wurde mit Hilfe des Plotters die berechnete Regressionskurve gezeichnet, wobei auf Wunsch auch die Meßpunkte darstellbar waren.

Bei der Bestimmung der Parameter A, B und C war zu beachten, daß diese nicht über einen linearen Ausgleich der logarithmierten Meßwerte berechnet werden konnten, da die Voraussetzung einer statistischen Streuung für die logarithmierten Werte nicht mehr erfüllt war. Diese Voraussetzung galt im allgemeinen zwar für die ursprünglichen Meßwerte, für die daraus abgeleiteten, logarithmisch verzerrten Werte konnte sie jedoch nicht mehr zutreffen. Eine Regressionsrechnung mit anfänglicher Logarithmierung und anschließender linearer Regression der logarithmierten Werte hätte demnach kleine Zahlenwerte gegenüber größeren Werten überbetont und damit falsche Ergebnisse verursacht.

Im folgenden wird die Berechnung der Parameter A, B und C anhand der gemessenen Wertepaare Xi und Yi (i = 1...n) erläutert.

Der erste Schritt in der Berechnung dieser Parameter bestand darin, einen zwischen den beiden Randpunkten 1 und n gelegenen mittleren Punkt k auszuwählen und mit Hilfe der Punkte

$$Y(Xi) = A + B * e^{(C * Xi)} \quad i = 1, k, n \qquad \text{(Gl. II)}$$

einen Schätzwert für C zu ermitteln. Zu diesem Zweck wurden in den Gleichungen II die Parameter A und B eliminiert und die resultierende Gleichung gemäß den nachstehenden Definitionen a) - c) umgeformt:

a) $Q = (Yk - Y1)/(Yn - Y1)$, Q zwischen 0 und 1

b) $Z = e^{C * (Xn - X1)}$, Z positiv

c) $P = (Xk - X1)/(Xn - X1)$, P zwischen 0 und 1.

Entsprechend den Umformungen a) - c) wurde die Gleichung

$$Z^P - Q * Z + Q - 1 = 0 \qquad \text{(Gl. III)}$$

erhalten, aus deren Lösungen über die Definition von Z der gewünschte Schätzwert für C zu ermitteln war. Die Lösung dieser Gleichung erfolgte nach einem Nullstellen-Suchverfahren, angewandt auf die Funktion

$$G(Z) = Z^P - Q * Z + Q - 1 \qquad \text{(Gl. IV)}$$

wobei sich diese Funktion durch die folgenden Eigenschaften auszeichnete:

a) $G(Z) = 0$ für $Z = 1$

b) $G'(Z) = P / Z^{(1-P)}$

$= 0$ für $Z = (P/Q)^{(1/(1 - P))} =: W$ (Gl. V)

c) $G''(Z)$ stets negativ

Für ansteigende Exponentialfunktionen war die gesuchte 2. Nullstelle von G(Z) oberhalb von W, für abfallende Exponentialfunktionen zwischen 0 und W zu erwarten. Die 2. Nullstelle wurde mit Hilfe des relativ rasch konvergierenden Newton-Verfahrens numerisch bestimmt und dabei der doppelte bzw. halbe Wert von W als Startwert vorgegeben. Bei diesem Startwert wurde die Tangente an die Funktion G(Z) berechnet und deren Schnittpunkt mit der Z-Achse als neuer Startwert gewählt. Dieses Verfahren wurde fortgesetzt, bis der Abstand zweier aufeinanderfolgender Schnittpunkte kleiner als eine vorgegebene Schranke war, worauf aus dem zuletzt berechneten Schnittpunkt der Schätzwert von C ermittelt wurde. Ausgehend von diesem Schätzwert konnte sodann mittels der Fehlerquadtratsumme S

$$S = SUMME_i \; (Yi - A - B * e^{C * Xi})^2 \qquad (Gl. VI)$$

der exakte Wert von C berechnet werden. Zu diesem Zweck wurde S nach A, B und C differenziert und in den hierbei gewonnenen 3 Gleichungen A und B eliminiert. Die resultierende Gleichung stellte eine Bestimmungsgleichung für den exakten Wert von C dar und wurde unter Zugrundelegung des zuvor ermittelten Schätzwertes von C als Startwert mit dem Newton-Verfahren gelöst.

3) LIT: Verwaltung von Literaturzitaten

Nach dem Start des Literaturverwaltungsprogramms wurde auf dem Bildschirm als erstes ein Menü aller Subroutinen dargestellt, mit denen die Literaturzitate zu bearbeiten waren. Durch Eingabe eines Kennbuchstabens war es möglich, einzelne Subroutinen gezielt anzuwählen und auf diese Weise die Literaturzitate

A) vom Massenspeicher zu laden

B) neu einzugeben bzw. anzufügen

C) umzuordnen

D) zu löschen

E) zu korrigieren

F) beliebig auf dem Bildschirm darzustellen

G) auszudrucken

H) auf dem Massenspeicher festzuhalten

I) blockweise um beliebige Einheiten zu verschieben

J) blockweise aneinanderzufügen

K) auf identische Zitate zu überprüfen.

Während der Ein- bzw. Ausgabevorgänge wurden die Literaturzitate aus Kontrollgründen zusätzlich auch auf dem Bildschirm dargestellt. Darüber hinaus waren sämtliche Verarbeitungsroutinen so aufgebaut, daß der Benutzer über den Bildschirm stets darüber informiert wurde, welche aktuellen Daten gegebenenfalls einzugeben und welche Konsequenzen seitens dieser Eingaben zu erwarten waren. Eingabefehler konnten dabei durch einen Rücksprung ins Hauptmenü und den erneuten Start der betreffenden Subroutine leicht korrigiert werden. Routinen, bei denen vorhandene Literaturzitate durch Überschreiben gelöscht wurden, waren durch eine zusätzliche Abfrage vor der endgültigen Durchführung dieser Löschung abgesichert. Eine solche Abfrage war beispielsweise im Fall der Verschiebungsroutine I realisiert, bei der neben der Nummer des Ausgangszitats die Breite der Verschiebung einzugeben war und der Löschungsvorgang quittiert werden mußte.- Vor der Datenausgabe auf dem Drucker bzw. Massenspeicher wurde im allgemeinen die Testroutine K angewählt, durch die alle doppelt vorhandenen Literaturzitate auf dem Bildschirm dargestellt und auf Wunsch gelöscht werden konnten.

1) TDS - 240682:

Ausdruck des Programms zur Verarbeitung der Meßdaten und tabellarischen sowie zeichnerischen Ausgabe der Ergebnisse

```
100 REM ---------------------------------------------------------------------
101 REM TDS-240682 (24.06.82, AUSWERTUNG VON TDS-MESSERGEBNISSEN
110 REM PROGRAMM-AUFTEILG.:  (REM-ENTFERNER:140-148)
111 REM EINGABE:210-340,INPUT#1:370-482,INPUT$0:520-670(SCREEN-TAB:61020-61090)
112 REM DATA: UEBERNAHME:720-970,READ:1520-1560,PRINT#1:1685-1750
113 REM SUBROUTINEN-HIERARCHIE:2010-2040, KURVEN-WAHL:10020-10120
114 REM VORBEREITUNG(PLOT):15020-15240
115 REM MAX,%,FL: 9020-9230, ERGEBNIS-ZUWEISUNG: 15155-15170
116 REM PLOT-AUSFUEHRG:62015-62260: ACHSEN:62340-62480, KURVEN-PLOT:62530-62650
117 REM PLOT-SCHRITT:63320-63550, VECT.-GEN.:63620-63750, RUECKF.:63820-63840
118 REM FORTSETZUNG:50020-50170: VERARBEITUNG/PLOT: VP:10020-10120
119 REM ERGEBNIS-AUSGABE: E5:60020-60630, EK:50520-50640, E1:20020-20150,
120 REM SC:61520-61620, RN:50140-50170
121 REM ----------
122 REM SPEICHER (BYTES): PRGR:19751+VARIABLE:CA.9850+REM'S:11945(+DATA:CA.1850)
123 REM FELDER: A$(6) KURV.-NAME;A(6,51) DATA;E(6) DATA-EMPF.;R(6,51) DATA-VERARB
124 REM T(51),S(47),XM(10),YM(10) ZWISCHEN-SPEICHER K1,2,3(2) KONST:MS IN WL
125 REM ANPASSG.: AN=FAKT.,AF=FEHLER; X(6,10),Y(6,10) KURVEN-MAX.
126 REM M(6) ABS. MAX. DER KURVEN; PM(6) PLOT-EINH.; FP(6) KURVEN-FLAECHE
127 REM EK(6,61) ERGEBNIS; TAB.-SPALTEN: N$(12)=WERTE IN LAGEN TX(12)
128 REM ---------------------------------------------------------------------
129 REM ---------------------------------------------------------------------
130 PRINT"3PROGRAMM-TEXT: REM-ENTFERNER (J/N)"
132 GETT1$:IFT1$=""THEN132
134 IFT1$="J"THEN140
136 IFT1$="N"THEN160
138 GOTO130
140 POKE59468,12:DEFFNA(X)=PEEK(X)+256*PEEK(X+1):Z=1025
142 IFPEEK(Z)=0THENIFPEEK(Z+1)=0THENRUN150
144 IFPEEK(Z+4)<>143THENZ=FNA(Z):GOTO142
146 PRINTCHR$(147)FNA(Z+2):PRINT"RUN140"
148 POKE623,19:POKE624,13:POKE625,13:POKE158,3:END
150 PRINT"3":PRINT:FORI=0TO9:PRINT130+2*I:NEXTI:PRINT"GOTO152"
151 POKE158,11:POKE216,0:FORH=623TO633:POKEH,13:NEXTH:END
152 PRINT"3":PRINT:FORI=150TO153:PRINTI:NEXTI:PRINT"RUN"
153 POKE158,5:POKE216,0:FORH=623TO627:POKEH,13:NEXTH:END
155 REM ---------------------------------------------------------------------
157 REM VARIABLEN-LOESCHUNG -------------------------------------------------
160 CLR:DIMA$(6),A(6,51),R(6,51),T(51),S(47),X(6,10),Y(6,10),XM(10),YM(10)
170 DIMF(6),ER(6,61),K1(2),K2(2),K3(2),FP(6),M(6),N$(12),TX(12),PM(6)
180 DIMPR$(14),PP$(14)
190 REM ---------------------------------------------------------------------
```

```
192 REM R$=KENNUNG, DZ=DATENZEILE, DB=DATENBLOCK, Z=ANZAHL KURVEN
210 R$="":IN=0
220 DZ=10:DB=1
230 TK$=""
232 PRINT"3":K$=MID$(R$,5,2):IFR$=""THEN310
235 IFDB>1THEN240
240 IFIN=0THEN280
250 IFDB>ZTHEN1520
252 REM DB>Z: DATA ABGESPEICHERT, READ DATA
260 S$="":PRINT"3":PRINT"INPUT#1        "R$"2":IFDB=1THENS$=R$:GOTO270
262 PRINT:PRINT"LETZTE KURVE:          "TK$
270 GOTO470
280 IFDB>ZTHEN1520
290 IFDB>1ORR$<>""THEN538
292 REM DB>1:INPUT#1-FRAGE ERLEDIGT:GOTO INPUT#0:T$,T(I)
310 PRINT"3INPUT: KURVEN-ZAHL =";:INPUTZ
311 REM UEBERNAHME Z (VGL. 770-990)
312 PRINT"3":PRINT:PRINT:PRINT"205 Z="Z:PRINT"GOTO 330"
314 POKE216,0:POKE158,2:POKE623,13:POKE624,13
316 STOP
330 PRINT"3INPUT#1 ?  (J/N)"
332 GETT1$:IFT1$=""THEN332
334 IFT1$="N"THEN520
336 IFT1$="J"THEN370
340 GOTO330
350 REM ----------------------------------------------------------------------
360 REM INPUT#1-VORBEREITUNG: SPEICHERUNG: FILENAME, INPUT#1-ANWEISUNG
370 PRINT"3INPUT # 1:":PRINT:PRINT"%NI,/,ZUSTAND,ADS.,DES.-NR., ** ,DATUM":PRINT
372 INPUTR$:IFLEN(R$)<>16THEN372
380 PRINT"3":PRINT:PRINT:PRINT"210 R$= "R$" :IN=1":POKE32895,34:POKE32912,34
400 POKE216,0:POKE158,8:POKE623,13:POKE624,13:POKE625,71:POKE626,207
410 POKE627,49:POKE628,54:POKE629,48:POKE630,13
420 STOP
450 REM ------------------------------
460 REM INPUT#1: OPEN1,1,0,S$: 1=FILE-NR., 1=KASETTE 1, 0=READ, S$=FILENAME
470 OPEN1,1,0,S$:INPUT#1,T$:PRINT
480 TK$=MID$(T$,9,2):PRINT"FOUND#1:        "LEFT$(T$,8)""TK$"2"RIGHT$(T$,6)
482 FORI=1TO51:INPUT#1,S$:T(I)=VAL(S$):NEXTI:INPUT#1,S$:CLOSE1:GOTO720
500 REM ----------
510 REM INPUT#0-VORBEREITUNG
512 REM %NI=%NICKEL (2-STELLIG),/=WAHLPARAMETER (1), ADS=ADSORPTIV (2)
513 REM DES.-NR.=ZYKLUS-NR. (1), DATUM: Z.B. 240682 FUER 24.06.82 (6)
520 PRINT"3INPUT # 0:":PRINT:PRINT"%NI,/,ZUSTAND,ADS.,DES.-NR., ** ,DATUM":PRINT
521 INPUTR$:IFLEN(R$)<>16THEN521
522 PRINT"3":PRINT:PRINT:PRINT"210 R$= "R$" :IN=0":POKE32895,34:POKE32912,34
528 POKE216,0:POKE158,8:POKE623,13:POKE624,13:POKE625,71:POKE626,207
530 POKE627,49:POKE628,54:POKE629,48:POKE630,13
534 STOP
538 FORH=0TOZ:GOSUB560:A$(H)=T$:FORI=1TO51:A(H,I)=T(I):NEXTI,H:GOTO2020
540 REM ----------
560 PRINT"3DATA-SPEICHERUNG # 0  "R$"2"
562 IFDB>1THENPRINT:PRINT"LETZTE EINGEGEBENE KURVE = "TK$:PRINT:PRINT"NAECHSTE";
564 IFDB=1THENPRINT
566 PRINT" KURVE2 =";:INPUTTK$:IFLEN(TK$)<>2THEN560
```

```
570 T$=LEFT$(R$,8)+TK$+RIGHT$(R$,6)
600 FORI=1TO47:PRINT"3SPEICHERUNG  "MID$(T$,9,2)"2: "T$
602 PRINT:PRINT"EINGABE DATA":PRINT:PRINT
610 PRINT" I     "MID$(T$,9,2)"2 ( I )":PRINT:PRINT
612 IFI=1THENPRINT:PRINT:PRINT:PRINT:GOTO630
614 IFI=2THENPRINT:PRINT:GOTO622
620 PRINTI-2"     "T(I-2):PRINT
622 PRINTI-1"     "T(I-1):PRINT:PRINT
630 PRINT:PRINTI"    "MID$(T$,9,2)" ("I") = ";:INPUTT(I):NEXTI
640 PRINT:PRINT"48:  "MID$(T$,9,2)"2-UNTERGRUND-ANFANG = ";:INPUTT(48)
650 PRINT"49:  "MID$(T$,9,2)"2-UNTERGRUND-ENDE   = ";:INPUTT(49)
660 PRINT"50:  "MID$(T$,9,2)"2-VERSETZUNG        = ";:INPUTT(50)
670 PRINT"51:  "MID$(T$,9,2)"2-EMPFINDLICHKEIT   = ";:INPUTT(51):GOSUB61020
680 REM EMPFINDL. 2-STELLIG: 1.STELLE: PROMIM, 2.STELLE SCHREIBER [V], Z.B.: 82
700 REM ---------------------------------------------------------
710 REM DATA-UEBERNAHME INS PRGR. ALS DATA-ZEILEN,MIT DZ=ZEILEN-NR.,DB=BLOCK
720 PRINT"3":PRINT:PRINT:PRINT"230 TK$= "TK$:POKE32896,34:POKE32899,34
722 PRINTDZ"DATA "T$:POKE32936,34:POKE32953,34:I=0:DA=DZ
742 REM DATA T(I),I=1...51, DA=1.DATA-ZEILEN-NR. IM BLOCK
750 T$=""
760 I=I+1:S$=STR$(T(I)):IFT(I)>=0THENS$=RIGHT$(S$,LEN(S$)-1)
762 REM +VORZEICHEN=BLANK
770 T$=T$+S$+",
772 REM BILDE AUS DATA STRING, BIS STRING ZU LANG ODER DATA ZU ENDE
780 IFLEN(T$)<73ANDI<51THEN760
781 REM LEN(T$)>=73 ZU LANG,AUSSER FUER I=51,HIER STRING-BILDG.ZU ENDE:LEN(T$)<73
790 DZ=DZ+1
800 IFI<51THENPRINTDZ"DATA"LEFT$(T$,LEN(T$)-LEN(S$)-2):I=I-1:GOTO750
810 IFLEN(T$)<73THENPRINTDZ"DATA"LEFT$(T$,LEN(T$)-1):GOTO830
820 R$=LEFT$(T$,LEN(T$)-LEN(S$)-2):PRINTDZ"DATA"R$:DZ=DZ+1:PRINTDZ"DATA"S$
830 DN=DZ:DR=DN-DA+2
840 REM DN=LETZTE DATEN-ZEILEN-NR. IM BLOCK, DR=RETURN-ZAHL FUER DATA-ZEILEN
850 PRINT:PRINT:PRINT:PRINT:PRINT"220 DZ="DZ+1":DB="DB+1:POKE216,0
910 POKE158,6+DR:FORRZ=623TO622+DR:POKERZ,13:NEXTRZ:POKE623+DR,71:POKE624+DR,207
920 POKE625+DR,57:POKE626+DR,53:POKE627+DR,48:POKE628+DR,13
940 STOP
950 POKE158,7:POKE623,13:POKE624,71:POKE625,207:POKE626,49
952 REM 7 BYTES IM TASTENPUFFER(158) VON 623 BIS MAX. 633, GILT ASCII-CODE!
954 REM 13=RETURN,71=G,207=O,49=1,54=6,48=0,13=RETURN: GO(TO)160, POKE216,0:HOME
960 POKE627,54:POKE628,48:POKE629,13
970 STOP
1500 REM ---------------------------------------------------------
1520 PRINT"3READ DATA: "R$"2":RESTORE:FORH=0TODR-2:READA$(H)
1530 FORI=1TO51:READA(H,I):NEXTI,H:IFZ=3THENGOSUB1570
1560 GOSUB1620:GOTO1900
1570 A$(3)=A$(2):A$(2)="":FORI=1TO51:A(3,I)=A(2,I):A(2,I)=0:NEXTI:RETURN
1600 REM ---------------------------------------------------
1620 PRINT"DATA-SPEICHERUNG AUF KASETTE$1 ? (J/N)"
1630 GETT1$:IFT1$=""THEN1630
1640 IFT1$="J"THENGOSUB1685:RETURN
1650 IFT1$="N"THENRETURN
1660 GOTO1620
1670 REM ----------
1680 REM DATA-PRINT$1: OPEN1,1,1,T$:1=FILE-NR.,1=KASETTE 1,1=WRITE,T$=FILENAME
```

```
1685 R$=LEFT$(A$(0),8)+"**"+RIGHT$(A$(0),6):PRINT"LEER2-KASETTE EINLEGEN !!"
1692 PRINT"   BEI MEHRMALIGER DATEN-AUFZEICHNUNG:"
1694 PRINT"   KASETTE  NICHT 2 ZURUECKSPULEN !!"
1696 PRINT"DATA:2    PRINT#1:  "R$"2":X=Z-1:IFZ=3THENX=Z
1731 FORH=0TOX:T$=A$(H):IFH=0THENT$=R$
1732 IFZ=3ANDH=2THEN1750
1733 OPEN1,1,T$:IFH=0THENPRINT"DATA:2    ";:GOTO1735
1734 PRINT"                ";
1735 PRINT"PRINT#1:  "LEFT$(A$(H),8)""MID$(A$(H),9,2)"2"RIGHT$(A$(H),6)
1736 PRINT#1,A$(H);CHR$(13):FORI=1TO51:PRINT#1,A(H,I);CHR$(13):NEXTI
1740 PRINT#1,"*";CHR$(13):CLOSE1
1750 NEXTH:RETURN
1900 PRINT"DATA-VERARBEITUNG ? (J/N)"
1910 GETT1$:IFT1$=""THEN1910
1920 IFT1$="J"THEN2010
1930 IFT1$="N"THEN50140
1940 GOTO1910
2000 REM ------------------------------------------------------------
2001 REM ------------------------------------------------------------
2002 REM 2010: SUBROUTINEN-HIERARCHIE
2003 REM ENTWEDER: 1) 3015:EMPF.-NORM.  4020:VERSETZUNG    4220:FRAGMENT.-KORR.
2004 REM               5020:-----------  6020:UNTERGRUND    7020:--------------
2005 REM               8420:ANPASSUNG    8820:----------    (8920:UEBERLAGERUNG)
2006 REM ODER:      2) 3015:EMPF.-NORM.  4020:VERSETZUNG    4220:FRAGMENT.-KORR.
2007 REM               5020:SFP.-KORR.   6020:UNTERGRUND    7020:MS IN WL
2008 REM               8420:ANPASSUNG    8820:PARTIALDRUCK  (8920:-------------)
2009 REM 10020:AUSGABE UND VORBEREITUNG HIERZU
2010 PRINT"3"R$"2":GOSUB3015:PRINT:GOSUB4020:PRINT:GOSUB4220
2015 IFMID$(R$,5,3)="COD"THENGOSUB5020:PRINT
2020 GOSUB6020:PRINT:IFMID$(R$,5,3)="COD"THENGOSUB7020
2030 GOSUB8420:IFMID$(R$,5,3)="COD"THENGOSUB8820
2035 IFMID$(R$,3,1)="I"THENGOSUB8920
2040 GOTO10020
2090 REM ------------------------------------------------------------
2092 REM ------------------------------------------------------------
3010 REM NORMIERUNG AUF STANDARD-EMPFINDLICHKEIT
3011 REM EMPFINDL. 2-STELLIG: 1.STELLE: PROMIM, 2.STELLE SCHREIBER [V], Z.B.: 82
3015 PRINT"EMPF.:";:BP=2:IFZ=3THENBP=1
3016 FORH=0TODR-BP:IFZ=3ANDH=2THEN3018
3017 PRINTMID$(A$(H),9,2)" ";
3018 NEXTH:PRINT:PRINT"   =   ";:FORH=0TODR-BP:IFZ=3ANDH=2THEN3021
3020 T$=STR$(A(H,51)):PRINTRIGHT$(T$,LEN(T$)-1)" ";
3021 NEXTH:PRINT:PRINT"EMPF.:WL,MS    = ";:INPUTT1,T2
3030 F(0)=T1:FORH=1TODR-BP:E(H)=T2:NEXTH
3031 REM NORM-EMPF. OCD: 28,44:71,DA VERDR.- UND UMRECHNG-FKT. HIERAUF BEZOGEN
3040 PRINT"2EMPF.-NORM:       ";:FORH=0TODR-BP:IFZ=3ANDH=2THEN3080
3042 PRINTMID$(A$(H),9,2)" ";:IFH=0THENT1=A(H,51)/E(H):GOTO3070
3050 T2=INT(A(H,51)/10):T3=A(H,51)-T2*10
3060 T1=T3/(E(H)-INT(E(H)/10)*10)/10↑(T2-INT(E(H)/10))
3070 FORI=1TO49:R(H,I)=A(H,I)*T1:NEXTI:R(H,50)=A(H,50):R(H,51)=F(H)
3080 NEXTH:RETURN
4000 REM ------------------------------------------------
4010 REM VERSETZUNG  V>=0 : KURVEN-VERSCHIEBG. NACH LINKS !!
4020 PRINT"VERSETZUNG:       ";:BP=2:IFZ=3THENBP=1
```

```
4021 FORH=0TODR-BP:IFZ=3ANDH=2THEN4024
4022 FORI=1T050:T(I)=R(H,I):NEXTI:GOSUB4050:FORI=1T047:R(H,I)=S(I):NEXTI
4024 NEXTH:RETURN
4050 PRINTMID$(A$(H),9,2)" ";:V=T(50):FORI=1T044:A0=T(I)
4070 A1=(-T(I)*11+T(I+1)*18-T(I+2)*9+T(I+3)*2)/6
4080 A2=(T(I)*2-T(I+1)*5+T(I+2)*4-T(I+3))/2
4090 A3=(-T(I)+T(I+1)*3-T(I+2)*3+T(I+3))/6
4100 IFI=1THENS(1)=A0+A1*V+A2*V↑2+A3*V↑3
4110 S(I+1)=A0+A1*(1+V)+A2*(1+V)↑2+A3*(1+V)↑3:NEXTI
4120 FORJ=2TO3:S(44+J)=A0+A1*(J+V)+A2*(J+V)↑2+A3*(J+V)↑3:NEXTJ:RETURN
4200 REM ------------------------------------------------------------
4210 REM FRAGMENTIERUNGS-KORREKTUR
4212 REM KORREKTUR-FAKTOREN HINSICHTLICH EIGENER FRAGMENTIERUNG:
4214 REM N2(1.059);O2(1.036);N2O(1.61);NO(1.12);
4216 REM 13CO,12CO(1.074);13CO2,12CO2(1.245);CO(1.087);CO2(1.245)
4220 PRINT"FRAGM.-KORR.:";:IFMID$(R$,5,2)="CO"THENGOSUB4320:GOTO4265
4240 IFMID$(R$,5,2)="NO"THENGOSUB4420:GOTO4265
4250 IFMID$(R$,3,1)="I"THENGOSUB4520:GOTO4265
4252 IFMID$(R$,1,6)="TR/R++"THENPRINTMID$(R$,1,6)":KORR. UNMOEGL.":RETURN
4265 X=Z-1:IFZ=3THENX=Z
4270 FORH=0TOX:IFZ=3ANDH=2THEN4290
4280 IFR(H,48)>R(H,1)THENR(H,48)=R(H,1)
4285 IFR(H,49)>R(H,47)THENR(H,49)=R(H,47)
4290 NEXTH:RETURN
4300 REM ----------
4310 REM EX. CO2,CO (H = 3,1) MIT 28 = (N2+CO)+8.2% CO2
4320 PRINT"        CO CO2":FORI=1T049:R(1,I)=R(1,I)-.082*R(3,I)
4330 R(1,I)=R(1,I)*1.087:R(3,I)=R(3,I)*1.245:NEXTI:RETURN
4400 REM ----------
4410 REM EX. N2,O2,N2O,NO (H = 1,2,3,4) MIT 28 = N2+31.1% N2O, 30 = NO+10.8% N2O
4420 PRINT"        N2 O2 N2O NO"
4425 FORI=1T049:R(1,I)=R(1,I)-.108*R(3,I):R(4,I)=R(4,I)-.311*R(3,I)
4430 R(1,I)=R(1,I)*1.059:R(2,I)=R(2,I)*1.036:R(3,I)=R(3,I)*1.61
4440 R(4,I)=R(4,I)*1.12:NEXTI:RETURN
4500 REM ----------
4502 REM EX. 13CO2+12CO2(1/9),[13CO+12CO(1/9)],N2O,[N2,NO],(O2)
4503 REM (MS= 45    44        [ 29   28       ] 44  [28 30] [32])
4504 REM (H =  4     3        [  2    1       ]  3  [ 1  6 ] [5])
4506 REM MIT [44 = (N2O+12CO2) = N2O+13CO2*1/9]
4508 REM 29=13CO+8.3% 13CO2, 28=(N2+12CO)+8.3% 12CO2+10.8% N2O, 30=NO+31.1% N2O
4520 PRINT"        13CO,NO-EXP":FORI=1T049:R(2,I)=R(2,I)-.083*R(4,I)
4530 R(1,I)=R(1,I)-.083*R(4,I)/9-.108*(R(3,I)-R(4,I)/9)
4540 R(6,I)=R(6,I)-.311*(R(3,I)-R(4,I)/9):R(5,I)=R(5,I)*1.036:R(6,I)=R(6,I)*1.12
4550 R(3,I)=(R(3,I)-R(4,I)/9)*1.61+R(4,I)/9*1.245
4560 R(1,I)=(R(1,I)-R(2,I)/9)*1.059+R(2,I)/9*1.074
4570 R(4,I)=R(4,I)*1.245:R(2,I)=R(2,I)*1.074:NEXTI:RETURN
5000 REM ------------------------------------------------
5010 REM SEPARATOR-KORREKTUR: NUR GUELTIG FUER 28,44-EMPF.=71
5020 K1=1.00933:K2=.30154:K3=-.53142:A1=.99733:A2=.04004
5030 REM K1,K2,K3:F(28); A1,A2:F(44)
5040 DEFFNA(X)=K1+K2*EXP(K3*X):DEFFNB(X)=A1+A2*X
5050 PRINT"SEPAR.-KORR.:        ";MID$(A$(1),9,2)" "MID$(A$(3),9,2);
5060 FORI=1T049:IFR(3,I)<1E-2THENR(3,I)=1E-2
5070 NEXTI:FORI=1T049:X=R(1,I)/R(3,I):R(1,I)=R(1,I)*FNA(X):R(3,I)=R(3,I)*FNB(X)
```

```
5072 REM FNA(X): X>-165
5080 NEXTI:FORH=1TO3:IFH=2THEN5120
5090 IFR(H,48)<R(H,1)THENR(H,48)=R(H,1)
5100 T2=R(H,1):FORI=1TO47:IFT2>R(H,I)THENT2=R(H,I)
5110 NEXTI:IFR(H,49)<T2THENR(H,49)=T2
5120 NEXTH:RETURN
6000 REM ------------------------------------------------
6010 REM A(H,I)=-1, WENN FUER A(H,I) KEIN MESSWERT EXISTIERT
6020 PRINT"UNTERGRUND:        ";:BP=2:IFZ=3THENBP=1
6021 FORH=0TODR-BP:IFZ=3ANDH=2THEN6060
6022 PRINTMID$(A$(H),9,2)" ";
6030 IH=0:FORI=1TO47:IFA(H,I)=-1THENIH=I:R(H,I)=-1E-5:GOTO6050
6040 R(H,I)=R(H,I)-R(H,48)+(R(H,48)-R(H,49))*(I-1)/46
6050 NEXTI:IFIH>0THENR(H,IH+1)=(R(H,IH)+R(H,IH+2))/2
6060 NEXTH:RETURN
7000 REM ------------------------------------------------
7010 REM UMRECHNUNG: MS- IN WL-EINHEITEN: NUR GUELTIG FUER 28,44-EMPF.=71
7020 PRINT"WL-EINHEITEN:          ";: K1(1)=5.94197:K2(1)=-1.00129:K3(1)=.06689
7030 K1(2)=1.30885:K2(2)=-.99267:K3(2)=.11824
7035 REM K1,2,3(1):CO; K1,2,3(2):CO2
7040 DEFFNC(X)=K1(1)*(K2(1)+EXP(K3(1)*X)):DEFFND(X)=K1(2)*(K2(2)+EXP(K3(2)*X))
7042 REM FNC(X): X<1284, FND(X): X<738
7050 PRINTMID$(A$(1),9,2)" "MID$(A$(3),9,2)
7060 FORI=1TO47:R(1,I)=FNC(R(1,I)):R(3,I)=FND(R(3,I)):NEXTI:RETURN
8400 REM ------------------------------------------------
8410 REM ANPASSUNG: AN
8415 REM MS AN WL: AN SO, DASS SUMME (R(0,I)-AN*(R(1,I)+R(2,I)+...))↑2 MINIMAL !
8420 PRINT"ANPASSUNG:";:X=Z-1:IFZ=3THENX=Z
8430 S1=0:S2=0:FORI=1TO47:S0=0:FORH=1TOX:IFZ=3ANDH=2THEN8445
8440 S0=S0+R(H,I)
8445 NEXTH:S1=S1+R(0,I)*S0:S2=S2+S0↑2:NEXTI:AN=S1/S2
8450 PRINTTAB(18)"FAKTOR =  "INT(AN*10000+.5)/10000"2"
8452 FORH=1TOX:IFZ=3ANDH=2THEN8460
8456 FORI=1TO47:R(H,I)=AN*R(H,I):NEXTI
8460 NEXTH:S=0:FORI=1TO47:S0=0:FORH=1TOX:IFZ=3ANDH=2THEN8470
8465 S0=S0+R(H,I)
8470 NEXTH:S=S+(R(0,I)-S0)↑2:NEXTI:AF=SQR(S/46)
8480 PRINTTAB(18)"FEHLER:   "INT(AF*1000+.5)/1000"2":RETURN
8800 REM ------------------------------------------------
8810 REM PARTIALDRUCK (EINHEITEN BEIDER FUNKTIONSWERTE = 1000 PA)
8820 PRINT"PARTIALDRUCK:          ";
8830 A0=.00213:A1=.15082:B0=.0002:B1=.17086
8835 REM A0,A1:CO; B0,B1:CO2
8840 PRINTMID$(A$(1),9,2)" "MID$(A$(3),9,2)
8850 FORI=1TO47:R(1,I)=A0+A1*R(1,I):R(3,I)=B0+B1*R(3,I):NEXTI:RETURN
8900 REM ------------------------------------------------
8902 REM UEBERLAGERUNGS-KORREKTUR ( ABS. VON 90% 1300 + 10% 1200 )
8904 REM 1200-PROFIL=1/9*1300-PROFIL, 1200-PROFIL=1/9*1300-PROFIL
8906 REM VERMINDERUNG:28-1/9*29,44-1/9*45 (NACH ANPASSUNG !)
8920 PRINT"UEBERLAGERUNG:        28    44"
8930 FORI=1TO47:R(3,I)=R(3,I)-R(4,I)/9:R(1,I)=R(1,I)-R(2,I)/9:NEXTI:RETURN
9000 REM ------------------------------------------------
9010 REM MAXIMA (KUR. PARABEL DURCH HOECHSTE 4 PKTE): XM(I),YM(I);ABS.MAX.=M
```

```
9012 REM L=ZAHL DER MAXIMA
9020 PRINT"MAXIMA:";:IFK$="*"THENPRINT  " *2":GOTO9030
9026 T$=MID$(A$(H),9,2):PRINT""T$"? "LEFT$(A$(H),8)""T$"2"RIGHT$(A$(H),6);
9028 T1$=STR$(F(H)):T2$=STR$(A(H,5)):T1$=RIGHT$(T1$,LEN(T1$)-1)
9029 T2$=RIGHT$(T2$,LEN(T2$)-1):PRINT",EMPF:"T1$"←"T2$
9030 L=0:FORI=1TO43:IFT(I)<T(I+1)ANDT(I+1)<=T(I+2)ANDT(I+2)>T(I+3)THEN9050
9040 NEXTI:GOTO9170
9050 IFT(I+3)>T(I+4)THEN9070
9060 NEXTI:GOTO9170
9070 L=L+1:A0=T(I):A1=(-T(I)*11+T(I+1)*18-T(I+2)*9+T(I+3)*2)/6
9072 REM 9070: REL. MAX. NR L GEFUNDEN !
9080 A2=(T(I)*2-T(I+1)*5+T(I+2)*4-T(I+3))/2
9090 A3=(-T(I)+T(I+1)*3-T(I+2)*3+T(I+3))/6
9100 IFABS(A3)=0THENXM(L)=-A2/A3/3:GOTO9130
9102 REM A3=0: SYMMETRISCHE PARABEL: GOTO9130
9110 XM(L)=(-A2+SQR(A2↑2-3*A1*A3))/A3/3
9120 IFA2+3*A3*XM(L)>0THENXM(L)=(-A2-SQR(A2↑2-3*A1*A3))/A3/3
9130 YM(L)=A0+A1*XM(L)+A2*XM(L)↑2+A3*XM(L)↑3
9140 XM(L)=(XM(L)+I)*10+303.16:X=INT(XM(L)*10+.5)/10:Y=INT(YM(L)*1000+.5)/1000
9150 PRINT"MAX.("L") BEI:"X"2K, "Y"2SKT.":GOTO9060
9170 IFL=0THENM=T(1):GOTO9200
9172 REM 9180: SUCHE GROESSTEN WERT M DER L REL. MAX.
9180 M=YM(1):FORI=1TOL:IFM<YM(I)THENM=YM(I)
9190 NEXTI
9192 REM 9200: SUCHE ABSOLUT GROESSTEN WERT
9200 I0=0:FORI=1TO47:IFM<T(I)THENM=T(I):I0=I
9210 NEXTI:IFI0=0ANDM>0THEN9230
9212 L=L+1:YM(L)=M:XM(L)=I0*10+303.16:X=INT(XM(L)*10+.5)/10
9220 Y=INT(YM(L)*1000+.5)/1000:PRINT"MAX. T(I)2 BEI:"X"2K, "Y"2SKT."
9230 RETURN
9500 REM ----------------------------------------------------
9510 REM PROZENT: S(I),MAX.=100%
9520 IFM=0THENPRINT"M = 0 !!! : GETZE M=1":M=1
9530 PRINT"PROZENT":FORI=1TO47:S(I)=T(I)/M*100:IFT(I)<0THENT(I)=0
9532 REM S(I)[%], NORMIERT AUF 100% , SIMPSON VON T(I) !
9533 REM T(I)<0 WIRD T(I)=0,DAMIT WERDEN KURVEN-TEILE UNTER ABSZISSE IGNORIERT
9540 NEXTI:F=0:FORI=1TO45STEP2:F=F+T(I)+4*T(I+1)+T(I+2):NEXTI:F=F/3
9550 PRINT"FLAECHE BEI NORM-EMPF.( "E(H)"):"INT(F*10↑3+.5)/10↑3"2":RETURN
10010 REM ----------------------------------------------------------------
10020 PRINT"KURVEN-WAHL: VERARBEITUNG UND PLOT:";:BP=2:IFZ=3THENBP=1
10021 PRINT" ";:FORH=0TOBP:PRINTMID$(A$(H),9,2)" ";:NEXTH:PRINT"*2";
10022 PRINT:PRINTLEFT$("= 0  1  2  3  4  5  6  ",Z*3)" * , ACHSEN (J) ?"
10023 PRINT"";:INPUTU$:PRINT"2";
10024 GP$=RIGHT$(U$,1):IFGP$<>"J"ANDGP$<>"N"THENGP$=U$:GOTO10027
10025 GP$=LEFT$(U$,LEN(U$)-1):IFU$="J"THENPA$="J":GOTO10117
10026 IFU$="N"THEN10120
10027 PRINT"VERARB. KURVE(N)  ";:FORJ=1TOLEN(GP$):K$=MID$(GP$,J,1)
10028 IFK$="*"THENPRINT"*";:GOTO10033
10029 H=VAL(K$):IFZ=3ANDH=2THENH=3
10030 PRINTMID$(A$(H),9,2)" ";
10033 NEXTJ:PRINT"2"
10035 PRINT"2";:FO=0:PA$="":FORJ=1TOLEN(U$):K$=MID$(U$,J,1)
10040 IFK$="J"THENPA$="J"
```

```
10050 NEXTJ:FORJ=1TOLEN(GP$):K$=MID$(GP$,J,1):IFZ=3ANDK$="2"THENK$="3"
10060 IFK$="*"THENH=5:PRINT"*2:PLOT-INPUT:V,T(I)/CONT";:STOP:GOTO10090
10080 H=VAL(K$):V=A(H,50):FORI=1TO47:T(I)=R(H,I):NEXTI
10082 IFINT(T(1)*10+.5)/10=0ANDT(2)>0THENT(1)=T(2)*.2
10084 FORI=3TO45
10086 IFT(I)<=0ANDT(I+1)<0ANDT(I+2)<0THENT(I-1)=T(I-2)*.4:T(I)=T(I-1)*.4:T(I+1)=0
10088 IFT(I)=0ANDT(I+1)<0ANDT(I+2)>=0THENT(I+1)=T(I+2)*.4
10090 NEXTI:GOSUB15020:NEXTJ
10117 IFPA$="J"THENGOSUB62015
10120 GOTO50020
15000 REM ---------------------------------
15010 REM PLOT-VORBEREITUNG UND AUSFUEHRUNG
15020 GOSUB9020:FORK=1TOL:X(H,K)=XM(K):Y(H,K)=YM(K):NEXTK:M(H)=M:GOSUB9520
15080 FP(H)=F:PRINT"PLOT:MAX.HOEHE:100%(14CM)=10EINH.?(J/N)"
15090 GETT1$:IFT1$=""THEN15090
15100 IFT1$="J"THENPM(H)=10:GOTO15135
15110 IFT1$<>"N"THEN15090
15120 PRINT"PLOT:MAX.HOEHE:100%(14CM)=,.EINH. ";:INPUTPM(H):PRINT"2";
15125 REM PLOT-FAKTOR=10/PM(H) = DEHNUNGSFAKTOR
15135 FORI=1TO47:S(I)=S(I)*M(H)/PM(H):NEXTI:PRINT"MAX. HOEHE:";
15137 REM S(I)[%] (MAX=100%), NORMIERT AUF PM(H)-EINHEITEN
15140 PRINTINT(M(H)*1000+.5)/1000"2EINH. ="INT(M(H)/PM(H)*10↑4+.5)/100"2%"
15145 PRINT"FLAECHE IM PLOT-BILD          ="INT(FP(H)/PM(H)*10↑4+.5)/10↑3"2"
15150 IFK$="*"THEN15190
15152 REM ERGEBNIS-ZUWEISUNG:
15155 FORI=1TO47:FR(H,I)=S(I)/10:NEXTI:FR(H,51)=10/PM(H):ER(H,50)=E(H)
15166 ER(H,52)=FP(H)*10/PM(H):FR(H,53)=FP(H)*F(0):ER(H,48)=AN:ER(H,49)=AF
15167 REM FR(H,52)=FL:PL-BILD = FLAECHE IM PLOT-BILD, MIT PLOT-FAKTOR BEIERIG
15168 REM FR(H,53)=FL:1,81=FLAECHE,BEZOGEN AUF WL-EMPF=1,MS-EMPF=81(10EINH.=100%)
15170 FORI=0TO3:FR(H,54+2*I)=X(H,I+1):ER(H,55+2*I)=Y(H,I+1)*10/PM(H):NEXTI
15190 IFK$="*"THENPRINT"*2,NORMIERT AUF "PM(H)"2-EINH.:PLOT ? (J/N)";GOTO15210
15200 PRINT""MID$(A$(H),9,2)"2,NORMIERT AUF "PM(H)"2EINH.:PLOT ? (J/N)"
15210 GETT1$:IFT1$=""THEN15210
15220 IFT1$="N"THENRETURN
15230 IFT1$<>"J"THEN15210
15240 PRINT"TABELLE: PL-WERTE [%] ? (J/N)"
15250 GETT2$:IFT2$=""THEN15250
15260 IFT2$="N"THENGOSUB62015:RETURN
15262 REM 62015: PLOT
15270 IFT2$<>"J"THEN15250
15280 T$=A$(H):FORI=1TO47:T(I)=S(I):NEXTI:FORI=48TO51:T(I)=A(H,I):NEXTI
15290 GOSUB61020:PRINT"MAXIMA,FLAECHE ERNEUT ? (J/N)"
15300 GETT3$:IFT3$=""THEN15300
15310 IFT3$="N"THENGOSUB62015:RETURN
15320 IFT3$<>"J"THEN15300
15330 FORI=1TO47:T(I)=T(I)/100*PM(H):NEXTI:GOTO15020
15340 REM MAX.,FL. ERNEUT (J): EX. TAB-T(I)-WERTE = PLOT-S(I)-WERTE, KORRIGIERBAR
15350 REM VOR MAX.-,FL.-ROUTINE RUECKRECHNG. IN URSPRUENGL. T(I)-WERTE (R(H,I))!)
15360 REM NOETIG! RUECKRECHNG.:T(I)=T(I)/100*PM(H),GEMAESS ENTSTEHG. VON TAB-T(I
15370 REM ENTSTEHG.: EX. KURVE T(I), MIT ABS.MAX. = M = M(H)
15380 REM PLOT-AUFBEREITUNG VON S(I) AUS T(I):
15390 REM 1) S(I)=T(I)/M*100 = T(I)[%], ABS.MAX. = 100% (9530)
15400 REM 2) S(I)=S(I)*(M(H)/PM(H))=T(I)[%]*(M(H)/PM(H))=T(I)*100/PM(H)!! (15135)
15410 REM ABS.MAX.=100%*(M(H)/PM(H)),NORM VON S(I)=T(I)[%](100%) AUF PM(H)PL-FINH
```

```
20000 REM ------------------------------
20010 REM DATA, ERGEBNIS-PRINT#1
20020 PRINT"DATA:    PRINT#1 ? (J/N)"
20022 GETT1$:IFT1$=""THEN20022
20024 IFT1$="J"THENGOSUB1685:GOTO20030
20026 IFT1$="N"THEN20030
20028 GOTO20022
20030 PRINT"ERGEBNIS:PRINT#1 ? (J/N)"
20032 GETT2$:IFT2$=""THEN20032
20034 IFT2$="J"THEN20040
20036 IFT2$="N"THEN50020
20038 GOTO20032
20040 IFT1$="J"THEN20100
20042 PRINT"LEER2-KASETTE EINLEGEN !!"
20044 PRINT"   BEI MEHRMALIGER DATEN-AUFZEICHNUNG:"
20046 PRINT"   KASETTE  NICHT 2 ZURUECKSPULEN !!"
20100 S$=LEFT$(R$,8)+"ER"+RIGHT$(R$,6):PRINT"ERGEBNIS2-PRINT#1:  "S$"2"
20110 X=Z-1:IFZ=3THENX=Z
20120 FORH=1TOX:T$=A$(H):IFH=1THENT$=S$
20125 IFZ=3ANDH=2THEN20150
20130 OPEN1,1,1,T$:IFH=1THENPRINT"ERGEBNIS2-";:GOTO20132
20131 PRINT"          ";
20132 PRINT"PRINT#1:  "LEFT$(A$(H),8)""MID$(A$(H),9,2)"2"RIGHT$(A$(H),6)
20134 PRINT#1,A$(H);CHR$(13):FORI=1TO61:PRINT#1,ER(H,I);CHR$(13)
20140 NEXTI:PRINT#1,"*";CHR$(13):CLOSE1
20150 NEXTH:GOTO50020
50000 REM ------------------------------------------------------------------
50002 REM ------------------------------------------------------------------
50010 REM WAHL VON VERARBEITG.-PLOT, PRINT#5/1/0, RUN
50012 REM VP=VERARBEITG.+PLOT, E5/EK=AUSGABE AUF DRUCKER, E1 AUF MASSENSPEICHER
50070 PRINT""R$":  VP  E5,E1,EK  RN 2";
50030 GETT1$:IFT1$=""THEN50030
50035 PRINT" "T1$;
50040 GETT2$:IFT2$=""THEN50040
50050 PRINTT2$"2":S$=T1$+T2$:IFS$="VP"THEN10020
50060 IFS$="E5"THENGOSUB60020:GOTO50020
50062 IFS$="E1"THENGOSUB20020:GOTO50020
50063 IFS$="EK"THENGOSUB50520:GOTO50020
50065 IFS$="RN"THEN50140
50130 GOTO50020
50135 REM LOESCHE:IN 220:DATA-ZEILE,BLOCK / IN 210:INPUT#1-ANWEISUNG
50140 PRINT"3":PRINT:PRINT:PRINT"205 Z=0"
50142 PRINT"210 R$=  :IN=0":POKE32935,34:POKE32936,34
50144 REM DZ=1,DATA-ZEILE, DR=DATA-BLOCK
50145 PRINT"220 DZ=10:DR=1"
50146 PRINT"230 TK$=  ":POKE33016,34:POKE33017,34
50150 POKE216,0:POKE158,10:POKE623,13:POKE624,13:POKE625,13:POKE626,13
50160 POKE627,71:POKE628,207:POKE629,49:POKE630,54:POKE631,48:POKE632,13
50170 STOP
50500 REM ------------------------------------------------------------------
50510 REM ERGEBNIS: KURZFASSUNG
50520 PP$(1)="ANP.-FAKT.":PP$(2)="FEHLER    ":PP$(3)="EMPF.-NORM"
50522 PP$(4)="PLOT-FAKT.":PP$(5)="FL:PL-BILD":PP$(6)="FL:1,81   "
50524 PP$(7)="MAX 1     ":PP$(8)="EINH. (PL)":PP$(9)="MAX 2     "
```

```
50526 PP$(10)="EINH. (PL)":PP$(11)="MAX 3     ":PP$(12)="EINH. (PL)"
50528 PP$(13)="MAX 4     ":PP$(14)="EINH. (PL)"
50530 PRINT"ERGEBNIS # 5  (KURZF.): INTERF. (J/N) ";
50532 GETT$:IFT$=""THEN50532
50534 PRINT""T$"2":IFT$="J"THEN50538
50536 RETURN
50538 PR$(0)="          NR      ":X=Z-1:IFZ=3THENX=7
50540 FORH=0TOX:IFZ=3ANDH=2THEN50544
50542 PR$(0)=PR$(0)+MID$(A$(H),9,2)+"          "
50544 NEXTH:PR$(0)=PR$(0)+"ERGEBNIS":FORI=1TO14:RU=2:IFI=1ORI=2THENRU=4
50548 REM RU: RUNDUNG AUF RU STELLEN
50560 PR$(I)="        "+STR$(I+47):FORH=0TOX+1:IFZ=3ANDH=2THEN50582
50563 IFH<X+1THEN50568
50564 X$=PP$(I):GOTO50570
50568 X$=STR$(INT(ER(H,I+47)*10↑RU+.5)/10↑RU):IFH=0THENIFI=1ORI=2THENX$="  "
50570 T$="        ":GOSUB50820:IFVZ$<>""THEN50573
50571 T1=0:IFT0=-1THENX$=" "+X$
50572 GOTO50578
50573 IFT1<>0ANDT2=0THENT2=T2-1
50574 IFT1=0ANDT2=0THENX$="  "
50576 REM T1<>0ANDT2=0: ZAHL=GANZ, T1=0ANDT2=0: ZAHL=0 (2*" ", FUER '.'+VORZ.)
50578 LT=LEN(T$)-T0-T1:IFH=0THENLT=LT-3
50580 T$=LEFT$(T$,LT):PR$(I)=PR$(I)+T$+X$:T0=T2
50582 NEXTH:T0=0:T1=0:T2=0:NEXTI
50590 REM T$=6*" ", VERRINGERT UM T0: NACHKOMMA-STELLEN DES VORGAENGERS UND...
50592 REM ...UM T1: VORKOMMA-STELLEN VON X$
50600 OPEN5,5,1:PRINT#5:PRINT#5:PRINT#5,CHR$(0)
50610 PRINT#5,"        **** "R$" ****   -  ERGEBNIS: (KURZFASSUNG)";CHR$(0)
50620 PRINT#5,"        ";:FORK=0TOZ:PRINT#5,"...........";:NEXTK:PRINT#5
50622 PRINT#5,CHR$(0);PR$(0);CHR$(0)
50624 PRINT#5,"        ";:FORK=0TOZ:PRINT#5,"...........";:NEXTK:PRINT#5
50630 FORI=1TO14:PRINT#5,CHR$(0);PR$(I):NEXTI
50640 PRINT#5:PRINT#5:PRINT#5:CLOSE5:RETURN
50800 REM ----------------------------
50810 REM BESTIMMUNG T1: VORKOMMA-STELLEN, T2: NACHKOMMA-STELLEN VON X$
50820 VZ$=LEFT$(X$,1):IFVZ$<>" "ANDVZ$<>"-"THENVZ$="":GOTO50840
50821 REM IFVZ$<>" "ANDVZ$<>"-"THENVZ$<>ZAHL !
50822 FORJ=1TOLEN(X$):IFMID$(X$,J,1)<>"."THENNEXTJ
50830 T1=J-2:T2=LEN(X$)-T1-2:IFJ=LEN(X$)+1THENT2=T2+1
50832 IFVAL(X$)=0THENT1=0:T2=0
50840 RETURN
60000 REM-----------------------------------------------------------------
60020 PRINT"PRINT#5: INTERFACE! (J)"
60030 GETT1$:IFT1$=""THEN60030
60040 IFT1$="J"THEN60060
60050 GOTO60030
60060 PRINT"PRINT#5: DATA, ERGEBNIS":OPEN5,5,1:PRINT#5,CHR$(0);CHR$(30)
60070 PRINT#5,CHR$(30);CHR$(0):S$=LEFT$(R$,8)+"ER"+RIGHT$(R$,6)
60071 T5$="    ":T6$="      ":T$=T5$+T6$+R$+":  DATA (SKT.)"+T5$+T5$+T6$
60072 T$=T$+S$+": ERGEBNIS (EINH.)":PRINT#5,"                ";T$;CHR$(0)
60080 PRINT#5,CHR$(0);"                    ............................";CHR$(0);
60081 PRINT#5,"........              ............................";CHR$(0)
60082 T1$=MID$(A$(1),9,2):T2$=MID$(A$(2),9,2):IFT2$=""THENT2$="  "
60083 T3$=MID$(A$(3),9,2):T4$=MID$(A$(4),9,2):IFT4$=""THENT4$="  "
```

```
60084 T$="":T$=T5$+T1$+T6$+T2$+T6$+T3$+T6$+T$+T4$+T5$:T0$="                    "
60090 PRINT#5,T0$" NR"T5$MID$(A$(0),9,2)" "T$"CELSIUS"T$" KELVIN";CHR$(0)
60105 TX(1)=17:TX(2)=20:TX(3)=28:TX(4)=36:TX(5)=44:TX(6)=52
60107 TX(7)=63:TX(8)=69:TX(9)=77:TX(10)=85:TX(11)=93:TX(12)=105
60110 PRINT#5,CHR$(0);"                          ............................";CHR$(0);
60112 PRINT#5,"........              ............................";CHR$(0);
60120 PRINT""R$"2  I =2 1...61:":FORI=1TO51:T2$=STR$(I):IFI<10THENT2$=" "+T2$
60130 PRINT" "T2$;:PRINT#5,CHR$(0):PS=0:N$(2)=STR$(A(0,I)):FORH=1TO4
60134 N$(H+2)=STR$(A(H,I)):N$(H+7)=STR$(ER(H,I)):NEXTH
60138 IF7=3THENN$(4)="":N$(6)="":N$(9)="":N$(11)=""
60140 T$=STR$(I):N$(1)=RIGHT$(T$,LEN(T$)-1):N$(7)=STR$(I*10+30)
60142 N$(12)=STR$(I*10+303):IFI<48THEN60190
60160 IFI>48THEN60164
60161 PRINT#5,CHR$(0);"                          ............................";CHR$(0);
60162 PRINT#5,"........              ............................";CHR$(0)
60163 N$(7)="(U1)":N$(12)="ANP.-FAKT.":GOTO60190
60164 IFI=49THENN$(7)="(U2)":N$(12)="FEHLER     ":GOTO60190
60165 IFI=50THENN$(7)="(  V)":N$(12)="EMPF.-NORM":GOTO60190
60166 IFI=51THENN$(7)="(  E)":N$(12)="PLOT-FAKT."
60190 R=2:FORH=1TO12:IFH<>1ANDH<>7ANDH<>12THEN60200
60194 T$=N$(H):J=LEN(T$):IFI>47THENR=3:IFH=12THENJ=J-6
60195 IFI=48THENR=4
60196 GOTO60210
60200 IF7=3THEN60202
60201 IFI=48ORI=49THENIFH>8THENN$(H)=""
60202 IFN$(H)=""THEN60212
60206 X=INT(VAL(N$(H))*10↑R+.5)/10↑R:GOSUB60520:T$=STR$(X)
60210 TX=TX(H)-J-PS:GOSUB60620
60212 NEXTH,I
60230 FORI=52TO61:PRINT#5,CHR$(0):PS=0:D=(I-51)/2-INT((I-51)/2)
60235 T$=STR$(I):PRINT" "T$;:N$(1)=RIGHT$(T$,LEN(T$)-1):R=2:IFD<>0ANDI>53THENR=1
60240 N$(2)=STR$(ER(0,I)):IFN$(2)=STR$(0)THENN$(2)=""
60245 FORH=8TO11:N$(H-5)="":N$(H)=STR$(ER(H-7,I)):IFN$(H)=STR$(0)THENN$(H)=""
60250 NEXTH:N$(7)="":IF7=3THENN$(9)="":N$(11)=""
60255 N$(12)="MAX"+STR$((I-52)/2):IFD=0THENN$(12)="EINH."
60256 IFI>53THEN60260
60257 IFI=52THENN$(3)="WL:EMPF.-NORM":N$(5)="="+STR$(F(0)):N$(12)="FL:PL-BILD"
60258 IFI=53THENN$(3)="WL:PL-FAKT.":N$(5)="="+STR$(10/PM(0)):N$(12)="FL:1,81"
60260 T$=N$(1):TX=TX(1)-2:GOSUB60620:FORH=2TO11:T$=N$(H):IFT$=""THEN60270
60262 IFH=3ORH=5THENIFI=52ORI=53THENJ=0:GOTO60267
60265 X=VAL(N$(H)):X=INT(X*10↑R+.5)/10↑R:GOSUB60520:T$=STR$(X)
60266 IFH=2ANDJ>2THENT$=RIGHT$(T$,LEN(T$)-1):J=J+1
60267 TX=TX(H)-J-PS:GOSUB60620
60270 NEXTH:T$=N$(12):TX=TX(12)-4-PS:GOSUB60620
60290 NEXTI:PRINT:PRINT#5:PRINT#5:PRINT#5:PRINT#5
60300 PRINT#5,CHR$(0):CLOSE5:GOTO50020
60500 REM ----------
60510 REM BESTIMMUNG DER STELLEN-ZAHL J VOR DEZ.-PKT
60520 FORJ=0TO3:IFINT(ABS(X)/10↑J+.0001)<>0THENNEXTJ
60530 RETURN
60600 REM ----------
60610 REM BEWEGUNG DES PRINT-KOPFES ZUR NAECHSTEN PRINT-POSITION PS
60620 PRINT#5," ";:TX=TX-1:PS=PS+1:IFTX>0THEN60620
60630 PS=PS+LEN(T$):PRINT#5,T$;:RETURN
```

```
61000 REM-----------------------------------------------------------------------
61010 REM SCREEN-TABELLE
61015 REM I=ZEILE, T1=BLOCK, T2=1:EINRUECK. FUER NR.<10, T3=STELLEN VOR DEZPKT.
61020 POKE59409,52:PRINT"3 ";MID$(T$,9,2)" 2"TAB(23)T$:PRINT
61030 FORI=1TO16:FORT1=0TO2:TX=I+T1*16:T2=0:IFI<10ANDT1=0THENT2=1
61040 IFT(TX)*100-INT(T(TX)*100)>0THENT(TX)=INT(T(TX)*100+.5)/100
61050 GOSUB61110:T3=JJ:IFJ>15ANDT1=2THENPRINT:GOTO61070
61060 PRINTTAB(T2+T1*13)I+T1*16TAB(T1*13+7-T3)T(TX);:NEXTT1:PRINT:NEXTI
61070 PRINT" 48: "MID$(T$,9,2)"2-UNTERGRUND-ANFANG = "T(48)
61072 PRINT" 49: "MID$(T$,9,2)"2-UNTERGRUND-ENDE   = "T(49)
61074 PRINT" 50: "MID$(T$,9,2)"2-VERSETZUNG        = "T(50)
61080 PRINT" 51: "MID$(T$,9,2)"2-EMPFINDLICHKEIT   = "T(51)
61090 POKE59409,60:GOTO61140
61100 REM ----------
61105 REM BESTIMMUNG DER STELLEN-ZAHL J VOR DEZ.-PKT
61110 FORJJ=0TO3:IFINT(ABS(T(TX)/10↑JJ))=0THENRETURN
61120 NEXTJJ:RETURN
61130 REM ----------------------------------------------
61140 PRINT:PRINT"SCREEN-PRINT#5 ? (J/N) ";
61150 GETT3$:IFT3$=""THEN61150
61160 IFT3$="J"THENGOSUB61520:RETURN
61170 IFT3$="N"THENPRINT"3":RETURN
61180 GOTO61150
61500 REM ----------
61520 PRINT"INTERFACE#5! (J)"
61530 GETT1$:IFT1$=""THEN61530
61540 IFT1$="J"THEN61560
61550 GOTO61530
61560 OPEN5,5,1:FORI=1TO7:PRINT#5:NEXTI
61570 FORT1=0TO24:FORT2=0TO39:T3=PEEK(32768+T1*40+T2):T$=CHR$(T3)
61580 IFT3>=0ANDT3<32THENT$=CHR$(T3+64)
61590 IFT3>63ANDT3<96THENT$=CHR$(T3+32)
61600 PRINT#5,T$;CHR$(32);:NEXTT2:PRINT#5
61610 FORT4=0TO5:PRINT#5,CHR$(0);:NEXTT4,T1:FORI=1TO3:PRINT#5:NEXTI
61620 CLOSE5:RETURN
62000 REM-----------------------------------------------------------------------
62010 REM PLOT-ROUTINE: PLOT-SCHRITT VOM URSPRUNG AUS: FUER A IN CHR$(A) NACH
62011 REM R-RICHTUNG IN GRAD, GEZAEHLT VON POS. ORDINATE AUS, IM UHRZEIGERSINN
62012 REM A=%:R=%  112:0 113:45 114:90 115:135 116:180 117:225 118:270 119:315
62013 REM A=121:PEN UP  A=122:PEN DOWN
62014 REM PLOT-SCHRITTWEITE=1/10MM, IN DIAGONALEN-RICHTUNG=1/10MM*SQR(2)
62015 IFFC=1THEN62060
62020 PRINT"PLOT#5 - INTERFACE !!  (J)"
62030 GETT1$:IFT1$=""THEN62030
62040 IFT1$="J"THEN62060
62050 GOTO62030
62060 OPEN5,5,1:IFFC=1THEN62230
62100 REM ----------------------------------------------
62120 PRINT"URSPRUNGS-MARKIERUNG: '.' , DANN '*'"
62130 GETT$:IFT$="*"THENFC=1:GOTO62230
62140 IFT$="."THENPRINT#5,CHR$(122):FORI=1TO200:NEXTI:PRINT#5,CHR$(121):GOTO62130
62150 IFT$=""THEN62130
62160 GOTO62130
62170 REM ----------
```

```
62230 PRINT#5,CHR$(121):IFPA$="J"THENGOSUB62340:PA$=""
62242 REM 62340:PLOT ACHSEN, 62563:PLOT KURVE
62244 IFJ>LEN(U$)THEN62260
62250 GOSUB62520
62260 CLOSE5:RETURN
62300 REM ---------------------------------------------------
62310 REM ACHSEN-PLOT: DOM=ORDINATENMASS,W1=MARKERABSTAND
62320 REMDAL=ACHSEN-LAENGE,AV=%-VERSCHIEBUNG,AA=%-ANFANG,AE=%-ENDE,AS=%-SCHRITT
62340 PA$="":PRINT"PLOT ACHSEN ":GW=1E9:OM=1000:FORT1=0TO6STEP2:X=1500:AV=0
62345 PRINT#5,CHR$(122):IFT1=2ORT1=6THENX=2400:AV=(30+273.16)*5:AV=INT(AV)
62360 AA=1+AV:AE=X+AV:AS=1:W1=50:IFT1=0ORT1=4THENW1=INT(14/OM*10↑4+.5)
62370 IFT1=4ORT1=6THENAA=X+AV:AE=1+AV:AS=-1
62380 FORT2=AATOAESTEPAS:PRINT#5,CHR$(112+T1):IFT2/W1-INT(T2/W1)=0THENGOSUB62420
62382 IFT1=0ANDT2=1500THENS1=-15:S2=-55:S3=30:S4=0:S5=-15:S6=55:GOSUB62396
62384 IFT1=6ANDT2=2400+AVTHENS1=-55:S2=-15:S3=0:S4=30:S5=55:S6=-15:GOSUB62396
62390 NEXTT2,T1:PRINT#5,CHR$(121):RETURN
62392 REM ----------
62394 REM ACHSEN-PFEIL
62396 DX=S1:DY=S2:GOSUB63620:DX=S3:DY=S4:GOSUB63620:DX=S5:DY=S6:GOSUB63620:RETURN
62400 REM ---------------------------------------------------
62410 REM ACHSEN-MARKER
62420 LL=1:IFT1=0ORT1=4THENLL=1.5
62425 L=15:IFT2/5/W1-INT(T2/5/W1)=0THENL=20:IFT1=2ORT1=6THENL=27
62430 IFT2/10/W1-INT(T2/10/W1)=0THENL=25:IFT1=2ORT1=6THENL=30
62440 R=4:IFT1=2ORT1=4THENR=-4
62450 L=L*LL:C=0:IFT1=6THENC=-4
62455 A=114+T1+C:GOSUB62480:A=114+T1+C+R:IFA=120THENA=112
62460 GOSUB62480:RETURN
62470 REM ----------
62480 FORT3=1TOL:PRINT#5,CHR$(A):NEXTT3:RETURN
62500 REM ---------------------------------------------------
62502 REM KURVEN-PLOT VON S(1)-S(47) MIT RUECKFUEHRUNG (KOORD.HIER7U: XX,YY)
62504 REM KUR. INTERPOL. VON JE 4 HILFS-PKTEN ZWISCHEN S(I+1),S(I+2)
62506 REM VOR S(2) GILT PARABEL S 1,2,3,4 NACH S(46) GILT PARABEL S 44,45,46,47
62520 IFU$="J"THENRETURN
62530 PRINT"(G2LT,U2BR,P2KTSTR,L2NG,K2R7,.2,...*2...)  ";:PRINT"??";
62532 GETT3$:IFT3$=""THEN62532
62534 GZ=0:GS=0:GP=0:PRINT" "T3$"?":T$=MID$(A$(H),9,2)
62540 IFT3$<>"*"THEN62565
62542 IFT$="WL"ORT$="28"THENT3$="G"
62543 IFT$="29"THENT3$="U"
62544 IFT$="30"THENT3$="P"
62545 IFT$="32"THENT3$="L"
62546 IFT$="44"THENT3$="K"
62547 IFT$="45"THENT3$="."
62565 IFT3$="G"THENGW=1E9:GOTO62574
62566 IFT3$="U"THENGW=15:GOTO62574
62567 IFT3$="P"THENGW=10:GOTO62574
62568 IFT3$="L"THENGW=40:GOTO62574
62569 IFT3$="K"THENGW=20:GOTO62574
62570 IFT3$="."THENGW=6:GOTO62574
62572 GOTO10024
62574 IFM(H)=0THENPRINT"MAX. M(H) = 0 ?!":RETURN
62580 IFH=5THENPRINT"PLOT #2,NORMIERT AUF "PM(H)"2EINH.":GOTO62592
```

```
62582 PRINT"PLOT: "MID$(A$(H),9,2)"2,NORMIERT AUF "PM(H)"2EINH."
62592 FORI=1TO47:S(I)=14*S(I):NEXTI:XX=0:YY=0:Z0=0:R=0
62594 REM 10 EINH.=14CM=1400 PLOT-SCHR.,DAHER 14*,FKT.100 STECKT IN % VON S(I)(%)
62600 PRINT""R$"2  I =2 1...44:":FORI=1TO44:T2$=STR$(I):IFI<10THENT2$=" "+T2$
62605 PRINT" "T2$;:A0=S(I):A1=(-S(I)*11+S(I+1)*18-S(I+2)*9+S(I+3)*2)/6
62610 A2=(S(I)*2-S(I+1)*5+S(I+2)*4-S(I+3))/2
62620 A3=(-S(I)+S(I+1)*3-S(I+2)*3+S(I+3))/6:A=12:B=20:IFI=1THENA=0:DX=50
62640 GOSUB63320:NEXTI:PRINT
62650 A=22:B=30:GOSUB63320:GOSUB63820:RETURN
63300 REM ----------
63310 REM BERECHNUNG ORDINATEN-SCHRITTWEITE UND PLOT-SCHRITT
63320 FORK=ATOBSTEP2:DY=A0+A1*K/10+A2*K↑2/100+A3*K↑3/1000-Z0
63330 VZ=SGN(DY):DY=ABS(DY):RY=(DY-INT(DY))*VZ:R2=R2+RY:DY=INT(DY)*VZ
63340 IFABS(R2)>=1THENDY=DY+VZ:R2=R2-VZ
63341 REM DY ALS DIFF. ZWEIER AUFEINANDERFOLG. PL-WERTE IN PL-EINH. VORGEGEBEN
63342 REM DY I.A. NICHT GANZZAHLIG. PL-SCHRITT ABER NUR GANZZAHLIG DURCHFUEHRBAR
63343 REM BESTIMME VON DY: 1) GANZZAHLIGEN ANTEIL: INT(DY)*VZ
63344 REM                  2) FRAGMENT-ANTEIL: RY = (DY-INT(DY))*VZ
63345 REM ADDIERE RY VON PL-SCHRITT ZU PL-SCHRITT: SUMME(RY) = R2
63346 REM WENN ABS(R2)>=1 FUEHRE 1 PL-SCHRITT ZUSAETZLICH AUS: DY=DY+VZ,(VZ=+,-1)
63347 REM                 UND VERMINDERE ABS(R2) UM 1: R2=R2-VZ
63350 XX=XX+DX:YY=YY+DY:Z1=Z0:Z0=Z0+DY:IFI=1ANDK=0THEN63356
63351 REM PLOT-STIFT BEI Z1, SOLL NACH Z0=Z0+DY: VERGLEICH Z1,Z0
63352 IFZ1>0ANDZ0<=0THENDY=-Z1:YY=0:GOTO63370
63353 REM VORZEICHEN-WECHSEL +,-: DY BIS ABSZISSE
63354 IFZ1<=0ANDZ0>0THENDY=Z0:YY=Z0:PRINT#5,CHR$(122):GS=0:GOTO63370
63355 REM VORZEICHEN-WECHSEL -,+: DY BIS POLYNOM-WERT
63356 IFZ0<=0THENGS=1:DY=0:YY=0:PRINT#5,CHR$(121):GOTO63370
63357 REM PLOT HORIZONTALE (PEN UP), SOLANG KURVE UNTER ABSZISSE
63360 IFZ1<1500ANDZ0>=1500THENDY=1500-Z1:YY=1500:GOTO63370
63361 REM KURVEN-ANSTIEG UEBER PLOT-GRENZE: DY BIS PLOT-GRENZE
63362 IFZ1>1500ANDZ0<1500THENDY=Z0-1500:YY=Z0:PRINT#5,CHR$(122):GS=0:GOTO63370
63363 REM KURVEN-ABFALL UNTER PLOT-GRENZE: DY BIS POLYNOM-WERT
63364 IFZ0>=1500THENGS=1:DY=0:YY=1500:PRINT#5,CHR$(121)
63365 REM PLOT HORIZONTALE (PEN UP), SOLANG KURVE UEBER PLOT-GRENZE
63370 GOSUB63620
63372 IFI=1ANDK=0THENPRINT#5,CHR$(122):DX=10:GZ=0:GS=0
63380 NEXTK:RETURN
63600 REM ----------------------------------------------------
63610 REM VECTOR-GENERATOR: LINE 0,0 TO DX,DY
63615 REM STRICHELUNG:GZ=PLOT-SCHRITT-ZAEHLER,GW=STRICHELWEITE
63617 REM GS=STRICHEL-SCHALTER,GP=STRICH-ZAEHLER
63620 L$="pqrqrststuvuvwpw":L1=ABS(DX)+ABS(DY):IFL1=0THEN63790
63630 L2=ABS(DY)-ABS(DX):L0%=0:IFDY>=0THENL0%=2
63640 L3=DX+DY:IFL3>=0THENL0%=L0%+2
63650 L3=DY-DX:IFL3>=0THENL0%=L0%+2
63660 IFDX<0THEN63675
63670 L0%=8-L0%:GOTO63680
63675 L0%=L0%+10
63680 IFL2<0THENL3=ABS(DY):GOTO63700
63690 L3=ABS(DX):L2=-L2
63700 L4=0
63710 L5=L3+L2+L4+L4:L0%=ABS(L0%)
63720 IFL5<0THENL4=L4+L3:L1=L1-1:PRINT#5,MID$(L$,L0%-1,1):GOTO63739
```

```
63738 L4=L4+L2:L1=L1-2:PRINT#5,MID$(L$,L0%,1)
63739 IFDX=50THEN63780
63740 G7=G7+1:IFG7<GWTHEN63780
63744 G7=0:GS=ABS(GS-1):PRINT#5,CHR$(121+GS)
63748 IFT3$<>"U"ANDT3$<>"P"ANDT3$<>","THEN63780
63750 IFGP>=1THEN63764
63752 GP=3:GW=50:IFT3$=","THENGW=6
63756 IFT3$="U"THENGW=15
63760 GOTO63780
63764 GP=GP-1:IFT3$="U"THENGP=GP-2:GS=ABS(GS-1):GW=ABS(GS-1)*50+5:GOTO63780
63768 IFT3$=","THENGP=GP-2:GW=ABS(GS-1)*10+6:GOTO63780
63772 GW=(ABS(GS*GP-1)+1)*10
63780 IFL1>0THEN63710
63790 RETURN
63800 REM ------------------------------------------------
63810 REM RUECKFUEHRUNG
63820 PRINT#5,CHR$(121):IFYY=0THEN63840
63830 T1=2*SGN(YY):YY=ABS(YY):FORI=1TOYY:PRINT#5,CHR$(114+T1):NEXTI
63840 FORI=0TOXX:PRINT#5,CHR$(118):NEXTI:RETURN
```

2) FIT - 090382:

Ausdruck des Programms zur Berechnung und Ausgabe der Regressionsfunktionen A + B * Exp(C * X) und A + B * X

```
100 REM FIT 090382 (09.03.82.)
102 REM BESTIMMUNG DER REGRESSIONS-FUNKTIONEN  Y=A+B*EXP(C*X), Y=A+B*X
104 REM DURCH VORGEGEBENE WERTEPAARE X(I),Y(I)
106 REM NACH DEM GAUSSCHES VERFAHREN DER MINIMALEN FEHLERQUADRATSUMME
108 REM ---------------------------------------------------------------------
110 CLR:DIMX(200),Y(200),R$(200)
115 DZ=1:DA=0:NX=0:NY=0
116 REM DZ=DATA-ZEILE, DA=DATA-BLOCK; NX,NY=ZAHL DER X-,Y-WERTE
117 REM ZEILE 115 WIRD BEI DATA-UEBERNAHME MODIFIZIERT !
118 IFDA=1THEN160
119 IFDA=2THEN700
120 REM ---------------------------------------------------------------------
122 PRINT"3EINGABE X(I), DANN '*', DANN Y(I)":PRINT:I=1
130 PRINT"X ("I") = ";:INPUTX$                    '
140 IFX$="*"THENNX=I-1:FORL=1TONX:R$(L)=STR$(X(L)):NEXTL:DA=1:GOTO300
150 X(I)=VAL(X$):I=I+1:GOTO130
160 I=1:PRINT"3EINGABE Y(I)":PRINT
170 PRINT"Y ("I") =";:INPUTY(I):I=I+1
180 IFI>NXTHENDA=2:FORL=1TOI-1:R$(L)=STR$(Y(L)):NEXTL:GOTO300
190 GOTO170
200 REM ---------------------------------------------------------------------
300 PRINT"3":PRINT:PRINT:K=0
310 REM 300-380: DARSTELLUNG: DATEN-ZEILEN UND 'RUN'
320 T$=""
330 K=K+1:S$=R$(K):IFVAL(R$(K))>0THENS$=RIGHT$(S$,LEN(S$)-1)
340 T$=T$+S$+","
350 IFLEN(T$)<73ANDK<NXTHEN330
360 IFLEN(T$)>73THENT$=LEFT$(T$,LEN(T$)-LEN(S$)-1):K=K-1
370 PRINTDZ"DATA"LEFT$(T$,LEN(T$)-1):DZ=DZ+1:IFK<NXANDPEEK(216)<21THEN320
375 PRINT"115 DZ="DZ":DA="DA;:IFDA=1THENPRINT":NX="K":NY="0
376 IFDA=2THENPRINT":NX="NX":NY="K
380 PRINT"RUN"
400 POKE216,0:POKE158,DZ+1:FORI=623TO624+DZ:POKEI,13:NEXTI
402 REM 400-410: AUSFUEHRUNG: DATA-UEBERNAHME UND 'RUN'
410 STOP
690 REM ---------------------------------------------------------------------
700 IFNX=NYTHENN=NX:GOTO720
701 N=NX:IFNX>NYTHENN=NY
703 PRINT"3ACHTUNG:":PRINT:PRINT"NUR ERSTE "N"WERTEPAARE AKZEPTIERT !":PRINT
704 PRINT:PRINT"GRUND: DATA-UEBERNAHME ERFOLGT UEBER BILDSCHIRM-SPEICHER.";
705 PRINT" DIESER KANN NUR"N"X-,BZW. Y-WERTE AUFNEHMEN"
710 PRINT:PRINT:PRINT"MIT DIESEN WERTEN EINVERSTANDEN ?  (J/N)"
```

```
712 GETT$:IFT$=""THEN712
714 IFT$="J"THEN720
716 IFT$="N"THEN10500
718 GOTO712
719 REM ---------------------------------------------------------------------
720 FORI=1TON:READX(I):NEXTI
722 NZ=ABS(NX-NY):IFNZ<>0THENFORI=1+NTONZ+N:READR$(I):R$(I)="":NEXTI
723 REM 722: LOESCHE UEBERFLUESSIGE X-WERTE
724 FORI=1TON:READY(I):NEXTI
725 REM TABELLE DER X-,Y-WERTE
726 PRINT"3"TAB(1)"I"TAB(11)"X(I)"TAB(21)"Y(I)2"
730 FORI=1TON:PRINTTAB(0)ITAB(10)X(I)TAB(20)Y(I):NEXTI:PRINT"TABELLE OK ? (J/N)
744 GETT$:IFT$=""THEN744
746 IFT$="N"THEN10500
748 IFT$="J"THEN752
750 GOTO744
752 PRINT"ANORDNUNG DER X(I) ? (J/N)"
754 GETT$:IFT$=""THEN754
756 IFT$="N"THEN900
757 IFT$="J"THEN760
758 GOTO754
760 PRINT"ORDNE NACH ZUNEHMENDEN X(I)":FORI=1TON-1:FORJ=I+1TON
770 IFX(J)<X(I)THENA=X(I):X(I)=X(J):X(J)=A:A=Y(I):Y(I)=Y(J):Y(J)=A
780 NEXTJ,I
790 PRINT"TABELLE DER GEORDNETEN X(I),Y(I) ? (J/N)"
800 GETT$:IFT$=""THEN800
810 IFT$="N"THEN900
820 IFT$="J"THEN840
830 GOTO800
840 PRINT"3"TAB(1)"I"TAB(11)"X(I)"TAB(21)"Y(I)2"
850 FORI=1TON:PRINTTAB(0)ITAB(10)X(I)TAB(20)Y(I):NEXTI:PRINT"TABELLE OK ? (J/N)"
860 GETT$:IFT$=""THEN860
870 IFT$="N"THEN20
880 IFT$="J"THEN900
890 GOTO860
895 REM ---------------------------------------------------------------------
900 PRINT"3REGRESSIONS-FKT.:  A+B*EXP(C*X)   (E)":PRINT
901 PRINT"                    A+B*X          (L)"
910 GETQ$:IFQ$=""THEN910
920 IFQ$="L"THEN1000
930 IFQ$="E"THEN9000
935 GOTO910
940 REM ---------------------------------------------------------------------
1000 REM REGR.-FKT.: Y=A+B*X
1005 A=0:B=0:M=0:X=0:Y=0:XY=0:X2=0:S=0:NF=0
1010 FORI=1TON:X=X+X(I):Y=Y+Y(I):XY=XY+X(I)*Y(I):X2=X2+X(I)↑2:NEXTI
1050 B=(N*XY-X*Y)/(N*X2-X↑2):A=(Y-B*X)/N
1070 FORI=1TON:S=S+(Y(I)-A-B*X(I))↑2:NEXTI
1080 M=SQR(S/(N-2)):PRINT:MA=M*SQR(X2/(N*X2-X↑2)):MB=M*SQR(N/(N*X2-X↑2))
1100 PRINT:PRINT"A ="ATAB(21)"("MA")":PRINT"B ="BTAB(21)"("MB")"
1105 PRINT"M ="MTAB(22)"(FEHLER VON A,B)":PRINT:PRINT
1120 WA=INT(A*10↑4+.5)/10000:WB=INT(B*10↑4+.5)/10000:WM=INT(M*10↑4+.5)/10000
1130 PRINT"Y="WA"+"WB"*X"TAB(31)"("WM")"
1200 PRINT:PRINT:PRINT"TABELLE,ERGEBNIS,PLOT (RUN) (T/E/P,R)"
1202 REM ---------------------------
```

```
1210 GETT$:IFT$=""THEN1210
1220 IFT$="T"THEN1300
1230 IFT$="E"THEN1100
1240 IFT$="P"THEN62000
1245 IFT$="R"THEN10500
1250 GOTO1210
1300 PRINT"3 X(I) "," Y(I)  ","  Y-CALC.  "
1310 FORK=1TON:PRINTX(K),Y(K),A+B*X(K):NEXTK:GOTO1210
7990 REM ..................................................................
8000 REM EXPONENTIAL-REGRESSION: REGRESSIONS-FKT.: Y = A+B*EXP(C*X)
8002 REM BESTIMMUNG DER PARAMETER A,B,C NACH DEM GAUSSCHEN VERFAHREN D. MINIMALEN
8004 REM FEHLERQUADRATSUMME (VGL. TI/59-PRGR. J.JUGEL, DISS. UNIV. MUNECHEN 1980)
8010 REM PROGRAMM-ABLAUF: WAEHLE MITTLEREN PUNKT N0; MIT DEN RANDPUNKTEN 1 UND N
8020 REM GILT DANN: Y(I)=A+B*EXP(C*X(I)),I=1,N0,N
8030 REM NACH ELIMINATION VON A,B UND DER KOORDINATEN-TRANSFORMATION:
8040 REM Q=(Y(X(N0))-Y(X(1)))/(Y(X(N))-Y(X(1))),  Z=EXP(C*(X(N)-X(1)))
8050 REM P=(X(N0)-X(1))/(X(N)-X(1)),  ERGIBT SICH DIE GLEICHUNG  Z↑P-Q*Z+Q-1=0.
8060 REM GESUCHT SIND ALSO DIE NULLSTELLEN DER FKT. G(Z)=Z↑P-Q*Z+Q-1,
8062 REM WORAUS SICH UEBER DIE DEFINITION VON Z DER WERT FUER C BERECHNEN LAESST.
8064 REM EIGENSCHAFTEN DER FKT. G(Z):
8070 REM 1.NULLSTELLE=1; NULLSTELLE DER 1.ABLEITUNG NACH Z BEI ZM=(Q/P)↑(1/(P-1))
8080 REM 2.ABLEITUNG (NACH Z) <0
8090 REM GESUCHTE 2.NULLSTELLE: >ZM,WENN EXP.-FKT. ANSTEIGEND,
8100 REM >0 UND <ZM, WENN EXP.-FKT. ABFALLEND.
8102 REM SUCH-VERFAHREN FUER 2.NULLSTELLE (AUSGEHEND VON ZM = NULLST. DER 1.ABL.)
8104 REM EXP.-FKT. ANSTEIGEND: VERDOPPELE ZM (1 MAL !),
8106 REM EXP.-FKT. ABFALLEND: HALBIERE ZM BIS VORZEICHENWECHSEL DER FKT. G(Z),
8110 REM DANACH START DES NEWTON-VERF: STARTPKT IST 2*ZM,BZW. 1.Z-WERT MIT G(Z)<0
8120 REM NEWTON-VERFAHREN: TANGENTE AN G(Z) IM STARTPUNKT ZO SCHNEIDE Z-ACHSE IN
8130 REM Z1 (NAHE NULLSTELLE), TANGENTE IN Z1 SCHNEIDE Z-ACHSE (NOCH NAEHER
8140 REM ZUR NULLSTELLE): ITERATION, BIS DIFFERENZ ZWEIER AUFEINANDERFOLGENDER
8150 REM SCHNITTPKTE. < SCHRANKE (1E-4), DANN SEI LETZTER SCHNITTPUNKT = GESUCHTE
8160 REM NULLSTELLE. AUS NULLSTELLE FOLGT UEBER DEFINITION VON Z: C.
8170 REM C IST ZUNAECHST SCHAETZWERT, (DA C AUS NUR 3 PUNKTEN BESTIMMT WURDE!)
8180 REM DIE BILDUNG DER FEHLERQUADRATSUMME S=SUMME(Y(I)-(A+B*EXP(C*X(I))))↑2
8190 REM UND DIFFERENTIATION VON S NACH A,B,C FUEHRT ZU 3 GLEICHUNGEN, AUS DENEN
8200 REM SICH DURCH ELIMINATION VON A,B EINE BESTIMMUNGSGLEICHUNG FUER C: F(C)=0
8210 REM ERGIBT. DER GESUCHTE (EXAKTE) C-WERT IST NULLSTELLE VON F
8220 REM UND LAESST SICH MIT DEM ANFANGS BESTIMMTEN C-SCHAETZWERT ALS STARTWERT
8230 REM WIEDER UEBER DAS NEWTON-VERF. ERMITTELN. (1.ABLEITUNG VON F NACH C = F1)
8240 REM MIT DEM SO BESTIMMTEN EXAKTEN C-WERT FOLGEN UEBER DIE
8250 REM NORMALEN-GLEICHUNGEN DIE VORHER ELIMINIERTEN PARAMETER A,B
8300 REM BEMERKUNG
8310 REM EINE BESTIMMUNG DER REGRESSIONS-PARAMETER A,B,C DURCH LINEAREN AUSGLEICH
8320 REM DER LOGARITHMIERTEN MESSWERTE IST NICHT VEREINBAR MIT DEM
8330 REM GAUSSCHEN VERFAHREN DER MINIMALEN FEHLERQUADRATSUMME.
8340 REM DIESES VERFAHREN SETZT VORAUS, DASS ALLE WERTE AUS DENEN
8345 REM DIE REGRESSIONS-PARAMETER ERMITTELT WERDEN, GEMAESS EINER
8350 REM GAUSS-VERTEILUNG UM DEN JEWEILIGEN FUNKTIONSWERT STATISTISCH STREUEN.
8360 REM DIESE VORAUSSETZUNG GILT ZWAR IM ALLGEMEINEN FUER DIE MESSWERTE,
8370 REM SIE GILT ABER NICHT MEHR FUER DIE DARAUS ABGELEITETEN LOGARITHMISCH
8380 REM VERZERRTEN WERTE. EINE REGRESSIONSRECHNUNG MIT ANFAENGLICHER
8390 REM LOGARITHMIERUNG DER MESSWERTE UND ANSCHLIESSENDER LINEARER REGRESSION
8400 REM DER LOGARITHMIERTEN WERTE WUERDE DIE URSPRUENGLICHEN MESSWERTE UMSO
8410 REM WENIGER BERUECKSICHTIGEN, JE GROESSER IHR ABSOLUTWERT IST.
```

```
8500 REM ----------------------------------------------------------------------
8510 REM BEXTIMMUNG DES SCHAFTZWERTES VON C
9000 N7=0:N0=INT(N/2):NF=1:REM N7=ZAEHLER:N0=MITTL.PKT,ERGIBT MIT RAND SCHAFTZW.
9005 P=(X(N0)-X(1))/(X(N)-X(1)):Q=(Y(N0)-Y(1))/(Y(N)-Y(1))
9010 IFQ<>0ANDQ<1ANDQ<>PTHEN9030:REM Q<Q<1:MONOTONIE,Q<>P KEINE GERADE
9020 N7=N7+1:IFN7=N-3THEN9024:REM EX.NICHT MITTL.PKT,MIT RANDPKT AUF EXP.-FKT.
9021 REM N7=0...N-3: N-2 WERTE (RANDPUNKTE NICHT MITGEZAEHLT, DA FEST!)
9022 GOTO9028
9024 IFQ<>0ANDQ=PTHENPRINT"3MESSPUNKTE LIEGEN AUF EINER GERADEN !":STOP
9026 PRINT"3MONOTONIE-BEDINGUNG NICHT ERFUELLT !":STOP
9028 N0=INT(N/2)+N7*(-1)↑N7:GOTO9005:REM 1.MITTLERER PUNKT N0 UNGEEIGNET, DAHER
9029 REM WERTE ALTERNIEREND LINKS,RECHTS VON N0: N0,N0-1,N0+1,N0-2,...
9030 ZM=(Q/P)↑(1/(P-1)):REM ZM: MAX VON Z↑P-Q*Z+Q-1
9040 IFZM>1THENZM=ZM*2:GOTO9100:REM ANSTEIGENDE EXP.-FKT.: 2.NULLSTELLE > ZM
9050 ZM=ZM/2:REM ABFALLENDE EXP.-FKT.: 0 < NULLSTELLE < ZM
9060 Y=ZM↑P-ZM*Q+Q-1:IFY>=0THEN9050:REM Z-FKT-WERT:NACH VORZEICHENWECHSEL NEWTON
9100 Z0=ZM:REM Z0=STARTPKT FUER NEWTON-TANGENTE,SCHNITT MIT Z-ACHSE=Z1
9110 Z1=(1-Q-(1-P)*Z0↑P)/(P*Z0↑(P-1)-Q)
9120 D=1E-4:REM SCHRANKE
9130 IFABS(Z1-Z0)>=DTHENZ0=Z1:GOTO9110:REM NEWTON BIS Z0=Z1,DANN C AUS DEF VON Z
9150 C=LOG(Z1)/(X(N)-X(1)):REM SCHAFTZWERT
10030 REM ----------------------------------------------------------------------
10035 REM BESTIMMUNG DES EXAKTEN WERTES C
10045 J=0:PRINT"3C-SCHAFTZWERT: ";C:PRINT:PRINT"ITERATIONEN:  ";
10050 S0=0:S1=0:S2=0:S3=0:S4=0:S5=0:S6=0:S7=0:S8=0:S9=0:J=J+1:PRINTJ;
10070 FORI=1TON:F0=EXP(C*X(I)):E1=E0↑2
10080 E2=X(I)*E0:E3=E2*E0:E4=X(I)*E2
10090 E5=E4*E0:E6=Y(I):E7=E6*E0:E8=E6*E2
10092 E9=E6*E4:S0=S0+E0:S1=S1+E1:S2=S2+E2
10094 S3=S3+E3:S4=S4+E4:S5=S5+E5:S6=S6+E6
10096 S7=S7+E7:S8=S8+E8:S9=S9+E9:NEXTI
10100 F1=N*S7-S0*S6:E2=N*S1-S0↑2
10110 E3=S1*S6-S0*S7:E4=S3*S6-S2*S7
10120 E5=N*S3-S0*S2:E=E1*S3-E2*S8+E3*S2
10122 REM E=E(C): BESTIMMUNGSGLEICHUNG FUER C: E(C)=0
10124 REM (ERGIBT SICH AUS ELIMINATION VON A,B IN DEN NORMALEN-GLEICHUNGEN)
10126 REM DER EXAKTE C-WERT IST ALSO NULLSTELLE VON E=E(C)
10128 REM BESTIMMUNG DIESER NULLSTELLE ERFOLGT WIEDER MIT NEWTON-VERFAHREN !
10130 E1=2*E1*S5-E2*S9+E3*S4+E4*S2-E5*S8
10132 REM E1=1.ABLEITUNG VON E NACH C !
10140 D=ABS(E/(C*E1)):C=C-E/E1:IFJ<20THEN10150
10143 REM D=ABSTAND: (SCHAFTZWERT, NEWTON-NULLSTELLE)
10145 N7=N7+1:IFN7=N-2THENPRINT"SCHAFTZW. UNMOEGL. PRUEFE WERTE,SCHRANKE":STOP
10147 N0=INT(N/2)+N7*(-1)↑N7:PRINT:PRINT:PRINT"ITERATIONSZAHL > 20":PRINT
10148 PRINT"ANDERER SCHAFTZWERT:":PRINT"NAECHSTER MITTLERER PUNKT !":GOTO9005
10150 IFD>=1E-4THEN10050:REM NEWTON ERNEUT, MIT LETZTEM VERBESSERTEM C (=C-E/E1)
10190 B=E1/E2:A=(S6-B*S0)/N:REM ERGEBNIS
10200 PRINT:PRINT:PRINT:PRINT"ERGEBNIS:":PRINT
10210 PRINT"A =";A:PRINT"B =";B:PRINT"C =";C
10230 S=0:FORK=1TON:E=(Y(K)-A-B*EXP(C*X(K)))↑2:S=S+E:NEXTK
10250 PRINT:PRINT"FEHLER-FINZELMESSUNG. =";SQR(S/(N-3))
10252 REM ----------------------------
10270 PRINT:PRINT:PRINT"TABELLE,ERGEBNIS,PLOT (RUN) (T/E/P,R)"
10272 GET1$:IF1$=""THEN10272
10273 IF1$="T"THEN10280
```

```
10274 IFT$="F"THEN10200
10275 IFT$="P"THEN62000
10276 IFT$="R"THEN10500
10277 GOTO10272
10279 REM ----------------------------------------------------------------
10280 PRINT"3 X(I) ";" Y(I)  ";"  Y-CALC.  "
10300 FORK=1TON:PRINTX(K),Y(K),A+B*EXP(C*X(K)):NEXTK:GOTO10272
10500 PRINT"3":PRINT:PRINT:PRINT"115 D7=1:DA=0:NX=0:NY=0":PRINT"RUN"
10510 POKE216,0:POKE158,2:POKE623,13:POKE624,13
10520 STOP
62000 REM ---------------------------------------------------------
62010 REM PLOT-ROUTINE (PLOT-SCHRITT = 1/10 MM)
62020 PRINT:PRINT"PLOT#5 (INTERFACE PL. !! (J) )"
62030 GETTP$:IFTP$=""THEN62030
62040 IFTP$="J"THEN62065
62050 GOTO62030
62065 PRINT:PRINT"ABSZISSE = 24 CM:"
62070 PRINT"PLOT-URSPR.(EINHEIT),MARKER-ABSTAND(CM),MARKER-ZAHL/EINHEIT = ";
62080 INPUTX0,XS,XM:PRINT:PRINT"ORDINATE = 15 CM:"
62085 PRINT"PLOT-URSPR.(EINHEIT),MARKER-ABSTAND(CM),MARKER-ZAHL/EINHEIT = ";
62087 INPUTY0,YS,YM:OPEN5,5,1
62100 REM ---------------------------------------------
62110 REM URSPRUNGS-MARKIERUNG
62120 PRINT:PRINT"URSPRUNGS-MARKIERUNG: ',' , DANN '*'"
62130 GETT$:IFT$="*"THEN62200
62140 IFT$=","THENPRINT#5,CHR$(122):FORI=1TO200:NEXTI:PRINT#5,CHR$(121):GOTO62130
62150 IFT$=""THEN62130
62160 GOTO62130
62200 REM ---------------------------------------------
62210 REM PLOT-HIERARCHIE
62220 PRINT:PRINT"PLOT: ACHSEN,DATA,REGR.";:INPUTU$
62230 PRINT:FORK=1TOLEN(U$)
62240 IFMID$(U$,K,1)="A"THENGOSUB62300:GOTO62280
62250 IFMID$(U$,K,1)="D"THENGOSUB62500:GOSUB63800:GOTO62280
62260 IFMID$(U$,K,1)<>"R"THEN62280
62262 IFQ$="F"THENDEFFNA(X)=A+B*EXP(C*X):DEFFNB(Y)=(LOG(Y-A)-LOG(B))/C:GOTO62268
62264 IFQ$="L"THENDEFFNA(X)=A+B*X:DEFFNB(Y)=(Y-A)/B:GOTO62268
62266 PRINT:PRINT"ERROR: Q$ <> L,E: Q$="Q$":STOP
62268 GOSUB62700:GOSUB63800:GOTO62280
62280 NEXTK:CLOSE5:IFQ$="F"THEN10270
62290 GOTO1200
62300 REM ---------------------------------------------
62310 REM ACHSEN-PLOT (PLOT-SCHRITT = 1/10 MM)
62320 REMCAL=ACHSEN-LAENGE,AV=%-VERSCHIEBUNG,AA=%-ANFANG,AE=%-ENDE,AS=%-SCHRITT
62330 REM X-ACHSE: NULLPKT,SCHRITTW.=X0,XS; Y-ACHSE: NULLPKT,SCHRITTW.=Y0,YS
62332 REM MARKER-ABSTAND = W1
62340 PRINT:PRINT"ACHSEN-PLOT":PRINT#5,CHR$(122)
62345 FORN1=0TO6STEP2:AL=1500:AV=100*Y0*YM*YS:REM VERTIK.ACHSEN=15 CM (N1=0,4)
62350 IFN1=2ORN1=6THENAL=2400:AV=100*X0*XM*XS:REM HORIZ.ACHSEN=24 CM (N1=2,6)
62360 AA=1+AV:AE=AL+AV:AS=1:W1=100*XS:IFN1=0ORN1=4THENW1=100*YS
62370 IFN1=4ORN1=6THENAA=AL+AV:AE=1+AV:AS=-1:REM AS=-1:ACHS-PLOT RICHTG URSPRUNG
62380 FORN2=AATOAESTEPAS:PRINT#5,CHR$(112+N1)
62381 QL=1E-5:IFN2/W1-INT(N2/W1)<QLTHENGOSUB62420
62382 IFN1=0ANDN2=1500+AVTHENS1=-15:S2=-55:S3=30:S4=0:S5=-15:S6=55:GOSUB62396
62384 IFN1=6ANDN2=2400+AVTHENS1=-55:S2=-15:S3=0:S4=30:S5=55:S6=-15:GOSUB62396
```

```
62390 NEXTN2,N1:PRINT#5,CHR$(121):RETURN
62392 REM ---------------------------
62394 REM ACHSEN-PFEIL
62396 DX=S1:DY=S2:GOSUB63620:DX=S3:DY=S4:GOSUB63620:DX=S5:DY=S6:GOSUB63620:RETURN
62400 REM --------------------
62410 REM ACHSEN-MARKER, MARKER-LAENGE = L
62420 L=15:IFN2/5/W1-INT(N2/5/W1)<QLTHENL=20
62430 IFN2/10/W1-INT(N2/10/W1)<QLTHENL=25
62440 J2=4:IFN1=2ORN1=4THENJ2=-4
62450 J3=0:IFN1=6THENJ3=-8
62460 J1=114+N1+J3:GOSUB62470:J1=114+N1+J3+J2:GOSUB62470:RETURN
62470 REM ----------
62480 FORN3=1TOL:PRINT#5,CHR$(J1):NEXTN3:RETURN
62500 REM ---------------------------------------------------
62510 REM DATA-PLOT
62520 REM (XX,YY) = PLOT-KOORDINATEN ZUR RUECKFUEHRUNG
62525 PRINT"DATA-PLOT"
62530 XX=0:YY=0:RX=0:RY=0:R1=0:R2=0
62540 X(0)=X0:Y(0)=Y0:REM X0,Y0=PLOT-URSPRUNG
62550 FORI=0TON-1:IFX(I+1)<X0THEN62590
62560 DX=(X(I+1)-X(I))*XS*XM*100:REM 100=PLOT-SCHRITTE/CM
62570 DY=(Y(I+1)-Y(I))*YS*YM*100:REM 100=PLOT-SCHRITTE/CM
62580 GOSUB63300:IFXD=1ORYD=1THENRETURN
62585 GOSUB63500
62590 NEXTI:RETURN
62700 REM---------------------------------------------------
62710 REM REGR.-PLOT: ZEICHNUNG DER REGRESSIONS-KURVE
62720 PRINT"REGR.-PLOT: "Q$
62722 XX=0:YY=0:RX=0:RY=0:R1=0:R2=0:AA=0:AB=0:OA=0:OB=0
62730 REM KURVEN-BEGINN IM PUNKT = (ABSZISSEN-ABSCHNITT,ORDINATEN-ABSCHNITT)
62732 REM ABSZISSEN-ABSCHNITT = AA (ABSOLUTE EINH.), = AB (PLOT-EINH.)
62734 REM ORDINATEN-ABSCHNITT = OA (ABSOLUTE EINH.), = OB (PLOT-EINH.)
62736 REM (UMRECHNUNG: PLOT-EINH. = ABSOLUTE EINH.*XS*XM*100, BZW. %*YS*YM*100)
62738 REM OA UEBER ORIGINAL-FKT. = FNA(X), AA UEBER UMKEHRFKT. = FNB(Y)
62740 REM FUER URSPRUNG = (0,0) FOLGT AA=FNB(0), OA=FNA(0)
62742 REM FUER URSPRUNG = (X0,Y0) FOLGT AA=FNB(Y0)-X0, OA=FNA(X0)-Y0
62744 REM FUER 0<=OB<=1500 FOLGT KURVEN-BEGINN BEI (0,OB),
62746 REM SONST BEI (AB,0) FUER OB<0, BZW. BEI (AB,1500) FUER OB>1500
62748 REM HIERBEI MUSS GELTEN:
62750 REM 1) ORD.-WERTE EX. IM ORD.-PLOT-BEREICH,D.H. FNB(Y) DEF. FUER 0<=Y<=1500
62752 REM 2) ABSZ.-WERTE LIEGEN IM ABS.-PLOT-BEREICH: 0<=AB<=2400
62760 OA=FNA(X0)-Y0:OB=OA*YS*YM*100
62762 IF0<=OBANDOB<=1500THENDY=OB:DX=0:GOTO62780
62764 OC=Y0:IFOB>1500THENOC=1500/YS/YM/100+Y0
62766 IFOC-A<=0THENPRINT"EX. NICHT ORD.WERTE IM ORD.PLOT-BEREICH":RETURN
62768 REM AA AM OBEREN BILDRAND (OB>1500) = FNB(1500/YS/YM/100+Y0)-X0
62769 REM ( HIERBEI (1500/YS/YM/100+Y0)-A > 0, SONST FNB(%) NICHT DEFINIERT )
62770 REM AA AM UNTEREN BILDRAND (OB<0) = FNB(Y0)-X0, MIT Y0-A>0
62772 AA=FNB(OC)-X0:AB=AA*XS*XM*100
62774 IFAB<0ORAB>2400THENPRINT"EX. NICHT ORD.WERTE IM ABSZ.PLOT-BEREICH":RETURN
62776 VS=INT(AB+.5):DX=AB:IFOB>1500THENDY=1500:GOTO62780
62778 DY=0
62780 PRINT#5,CHR$(121):GOSUB63300:PRINT#5,CHR$(122):REM AB JETZT KURVEN-BEGINN
62796 REM VS = AB, GERUNDET
62798 REM FUER KURVEN-BEGINN BEI VS>0 MUESSEN FKT.-WERTE AB VS>0 BERECHNET WERDEN
```

```
62800 REM DAHER NR-BEGINN BEI VS (NICHT BEI 0 !)
62810 DX=10:FORNR=VSTO2400+VSSTEPDX
62815 DY=FNA(NR+DX)/XS/XM/100)-FNA(NR/XS/XM/100):DY=DY*YS*YM*100
62820 REM DY-BERECHNG. UEBER FKT. FNA=FNA(X), BEI VORGEGEBENEM DX
62825 REM ARGUMENTE NR+DX,NR LIEGEN IN PLOT-EINH. VOR;UMRECHNG IN ABS.EINH. DURCH
62830 REM DIVISION MIT XS,XM,100. (FKT.-WERT BENOETIGT ARGUMENT IN ABS.EINH.!)
62835 REM DY FOLGT IN ABS.EINH.;UMRECHNG.IN PLOT-EINH. DURCH MULTPL.MIT YS,YM,100
62840 GOSUB63300:IFXD=1ORYD=1THENRETURN
62850 NEXTNR:PRINT#5,CHR$(121):RETURN
63300 REM ----------------------------------------------------------------
63310 REM PLOT-SCHRITT
63320 VZ=SGN(DX):DX=ABS(DX):RX=(DX-INT(DX))*VZ:R1=R1+RX:DX=INT(DX)*VZ
63322 IFABS(R1)>=1THENDX=DX+VZ:R1=R1-VZ
63330 VZ=SGN(DY):DY=ABS(DY):RY=(DY-INT(DY))*VZ:R2=R2+RY:DY=INT(DY)*VZ
63332 IFABS(R2)>=1THENDY=DY+VZ:R2=R2-VZ
63333 REM DY ALS DIFF. ZWEIER AUFEINANDERFOLG. FKT.-WERTE IN PLOT-EINH. VORGEGEB.
63334 REM DY I.A. NICHT GANZZAHLIG. PLOTSCHR. ABER NUR GANZZAHLIG DURCHFUEHRBAR
63335 REM BESTIMME VON DY: 1) GANZZAHLIGEN ANTEIL: INT(DY)*VZ
63336 REM                  2) FRAGMENT-ANTEIL: RY = (DY-INT(DY))*VZ
63337 REM ADDIERE RY VON PLOT-SCHRITT ZU PLOT-SCHRITT: SUMME(RY) = R2
63338 REM WENN ABS(R2)>=1 FUEHRE 1 FUEHRE 1 ZUSAETZLICH AUS: DY=DY+VZ,(VZ=+,-1)
63339 REM UND VERMINDERE ABS(R2) UM 1: R2=R2-VZ
63340 XX=XX+DX:YY=YY+DY
63350 XD=0:IFXX<0ORXX>2400THENXX=XX-DX:YY=YY-DY:XD=1:RETURN
63360 YD=0:IFYY<0ORYY>1500THENXX=XX-DX:YY=YY-DY:YD=1:RETURN
63370 GOSUB63600:RETURN
63500 REM --------------------
63510 REM MARKER-KREUZ
63520 PRINT#5,CHR$(122):J1=116+NE:GOSUB63540:J1=118+NE:GOSUB63540
63525 PRINT#5,CHR$(121):RETURN
63530 REM ----------
63540 FORS1=-1TO1
63550 FORKR=1TO(10-NE*2)*(2-ABS(S1)):PRINT#5,CHR$(J1-4*ABS(S1)):NEXTKR,S1:RETURN
63600 REM --------------------
63610 REM VECTOR-GENERATOR: LINE 0,0 TO DX,DY
63620 L$="pqrqrststuvuvwpw":L1=ABS(DX)+ABS(DY):IFL1=0THEN63750
63630 L2=ABS(DY)-ABS(DX):L0%=0:IFDY>=0THENL0%=2
63640 L3=DX+DY:IFL3>=0THENL0%=L0%+2
63650 L3=DY-DX:IFL3>=0THENL0%=L0%+2
63660 IFDX<0THEN63675
63670 L0%=8-L0%:GOTO63680
63675 L0%=L0%+10
63680 IFL2<0THENL3=ABS(DY):GOTO63700
63690 L3=ABS(DX):L2=-L2
63700 L4=0
63710 L5=L3+L2+L4+L4:L0%=ABS(L0%)
63720 IFL5<0THENL4=L4+L3:L1=L1-1:PRINT#5,MID$(L$,L0%-1,1):GOTO63740
63730 L4=L4+L2:L1=L1-2:PRINT#5,MID$(L$,L0%,1)
63740 IFL1>0THEN63710
63750 RETURN
63800 REM --------------------
63810 REM RUECKFUEHRUNG
63820 PRINT#5,CHR$(121):IFYY=0THEN63840
63830 YR=2*SGN(YY):YY=ABS(YY):FORI=0TOYY:PRINT#5,CHR$(114+2*SGN(YY)):NEXTI
63840 FORI=0TOXX:PRINT#5,CHR$(118):NEXTI:RETURN
```

3) LIT - 200784:

Ausdruck des Programms zur Verwaltung der Literaturzitate

```
100 REM LIT-200784
110 REM LIT IST EIN PROGRAMM ZUR VERWALTUNG VON LITERATUR-ZITATEN UND WURDE
120 REM KONZIPIERT FUER EINE COMPUTERANLAGE CBM 3001 (COMMODORE) MIT PRINTER
130 REM LIT GESTATTET ANHAND VON MENUE-GESTEUERTEN (700-900)
140 REM SUBROUTINEN LITERATUR-ZITATE
150 REM A) VOM MASSENSPEICHER EINZULESEN (1000-1110)
160 REM B) ANZUFUEGEN, BZW. NEU EINZUGEBEN (2000-2060)
180 REM C) ZITATE BELIEBIG ZU ERSETZEN (4000-4810)
190 REM D) ZU LOESCHEN (5000-5320)
200 REM E) ZU KORRIGIEREN (6000-6140)
210 REM F) BELIEBIGE BEREICHE AUF DEM BILDSCHIRM AUSZULISTEN (7000-7090)
230 REM G) AUF DEM DRUCKER (8000-8860)
240 REM H) AUF DEM MASSENSPEICHER (9000-9110) AUSZUGEBEN
250 REM I) BLOCKWEISE UM BELIEBIGE EINHEITEN ZU VERSCHIEBEN
260 REM J) BLOCKWEISE EINZULESEN UND ANEINANDERZUFUEGEN
270 REM K) AUF IDENTISCHE ZITATE ZU UEBERPRUEFEN
500 DIMN0$(150),A0$(150),R0$(150),K0$(150),N1$(150),A1$(150),R1$(150),K1$(150)
510 DIMF0(100),E1(100),DT(50,2)
700 PRINT"3MENUE: (RUECKSPRUNG MIT '*')":PRINT
710 PRINT"ZITATE: INPUT TAPE:     A       ( 1000)"
720 PRINT"        APPEND:         B       ( 2000)"
740 PRINT"        REPLACE:        C       ( 4000)"
750 PRINT"        DELETE:         D       ( 5000)"
760 PRINT"        CORRECT:        E       ( 6000)"
770 PRINT"        LIST:           F       ( 7000)"
780 PRINT"        PRINT PAPER:    G       ( 8000)"
790 PRINT"        PRINT TAPE:     H       ( 9000)"
792 PRINT"        SHIFT:          I       (10000)"
794 PRINT"        MERGE:          J       (11000)"
796 PRINT"        DOUBLE-TEST:    K       (12000)"
800 GETT$:IFT$=""THEN800
802 IFT$="*"THEN700
810 IFT$="A"THENGOSUB1002
820 IFT$="B"THENGOSUB2010
840 IFT$="C"THENGOSUB4010
850 IFT$="D"THENGOSUB5010
860 IFT$="E"THENGOSUB6010
870 IFT$="F"THENGOSUB7002
880 IFT$="G"THENGOSUB8010
890 IFT$="H"THENGOSUB9012
892 IFT$="I"THENGOSUB10010
894 IFT$="J"THENGOSUB11002
896 IFT$="K"THENGOSUB12010
```

```
898 GOTO700
1000 REM ////////////////////////////////////////////////////////////////////
1002 PRINT"3READ TAPE ? (J)"
1004 GETT$:IFT$=""THEN1004
1006 IFT$="*"THENRETURN
1008 IFT$<>"J"THEN1004
1010 OPEN1,1,0:INPUT#1,N0$:N0=VAL(N0$):PRINT"3"N0:PRINT
1020 FORI=1TON0
1025 INPUT#1,N0$(I):PRINTN0$(I);:N1$(I)=N0$(I)
1030 INPUT#1,A0$(I):PRINTTAB(3)A0$(I):A1$(I)=A0$(I)
1040 INPUT#1,R0$(I):PRINTTAB(3)R0$(I);:R1$(I)=R0$(I)
1050 INPUT#1,K0$(I):PRINTTAB(15)K0$(I):K1$(I)=K0$(I)
1080 NEXTI:CLOSE1:N1=N0:REM !!!!!!!!!!!!!!!!!
1090 GETT$:IFT$=""THEN1090
1100 IFT$="*"THENRETURN
1110 GOTO1090
2000 REM ////////////////////////////////////////////////////////////////////
2010 PRINT"3ZUSAETZLICHE2 ZITATE:":PRINT
2012 IFN1=0THEN2020
2014 PRINTN1TAB(3)A1$(N1):PRINTTAB(3)R1$(N1)TAB(15)K1$(N1):PRINT
2020 N1=N1+1:N1$(N1)=STR$(N1):PRINT""N1$(N1)"     2":PRINT"AUTOREN: ";:INPUTTA$
2030 IFTA$="*"THENN1$(N1)="":TA$="":N1=N1-1:RETURN
2040 PRINT"REIHE:   ";:INPUTTR$
2050 PRINT"KENNUNG: ";:INPUTTK$
2052 A1$(N1)=TA$:R1$(N1)=TR$:K1$(N1)=TK$
2060 PRINT:GOTO2020
4000 REM ////////////////////////////////////////////////////////////////////
4010 PRINT"3REPLACEMENT:"
4020 L=1
4030 L=L+1:PRINT:PRINT"WAEHLE:     ";:INPUTM0$:PRINT" 2";:E0(L)=VAL(M0$)
4032 IFM0$="*"THENL=L-1:IFL=1THENRETURN
4034 IFM0$="*"THENM0$="":GOTO4300
4040 PRINT"= "A0$(E0(L)):PRINT"   "R0$(E0(L))"  "K0$(E0(L))
4050 PRINT"WIRD ZU:2    ";:INPUTM1$:PRINT"2";:E1(L)=VAL(M1$)
4060 PRINT"LOESCHT: "A1$(E1(L)):PRINT"          "R1$(E1(L))K1$(E1(L))
4070 GOTO4030
4300 PRINT
4320 FORP=2TOL
4330 A1$(E1(P))=A0$(E0(P)):R1$(E1(P))=R0$(E0(P)):K1$(E1(P))=K0$(E0(P))
4370 FORJ=1TOL
4380 IFE0(J)=E1(P)THENE1(P)=0
4390 NEXTJ
4600 NEXTP
4700 FORH=1TOL
4710 IFE1(H)=0THEN4780
4720 PRINT"EX. NICHT ERSETZT:  "E0(H)
4730 PRINT"= "A0$(E0(H)):PRINT"  "R0$(E0(H))"  "K0$(E0(H))"2"
4780 NEXTH
4800 GETT$:IFT$=""THEN4800
4810 RETURN
5000 REM ////////////////////////////////////////////////////////////////////
5010 PRINT"3DELETE NR.:";:INPUTT1$
```

```
5012 IFT1$="*"THENRETURN
5020 T1=VAL(T1$):PRINT:T2=T1-2:IFT2<1THENT2=1
5030 T3=T1+2:IFT3>N1THENT3=N1
5040 FORI=T2TOT3
5050 PRINTN1$(I)TAB(3)A1$(I):PRINTTAB(3)R1$(I)TAB(15)K1$(I)
5060 NEXTI:PRINT
5070 PRINT"DELETE NR. "T1" (J) ? ":PRINT
5080 GETT$:IFT$=""THEN5080
5090 IFT$="*"THENRETURN
5100 IFT$="J"THEN5220
5110 GOTO5080
5220 FORI=T1TON1-1
5230 N1$(I)=STR$(I):A1$(I)=A1$(I+1):R1$(I)=R1$(I+1):K1$(I)=K1$(I+1)
5240 NEXTI:N1$(N1)="":A1$(N1)="":R1$(N1)="":K1$(N1)="":N1=N1-1
5270 FORI=T2TOT3-1
5280 PRINTN1$(I)TAB(3)A1$(I):PRINTTAB(3)R1$(I)TAB(15)K1$(I)
5290 NEXTI
5300 GETT$:IFT$=""THEN5300
5310 IFT$="*"THENRETURN
5320 GOTO5300
6000 REM ////////////////////////////////////////////////////////////////////////
6010 PRINT"3CORRECT NR.: ";:INPUTT1$
6012 IFT1$="*"THENRETURN
6020 T1=VAL(T1$):PRINT:PRINTN1$(T1)TAB(3)A1$(T1):PRINTTAB(3)R1$(T1)TAB(15)K1$(T1)
6030 PRINT:PRINT"CORRECT NR. "T1" (J) ? ":PRINT
6040 GETT$:IFT$=""THEN6040
6050 IFT$="*"THENRETURN
6060 IFT$="J"THEN6080
6070 GOTO6040
6080 N1$(T1)=STR$(T1):PRINT""N1$(T1)"      2"
6082 INPUT"AUTOREN: ";AS$:IFAS$="*"THENPRINT"1AUTOREN: ? "A1$(T1):GOTO6090
6084 A1$(T1)=AS$
6090 INPUT"REIHE:    ";RS$:IFRS$="*"THENPRINT"1REIHE:    ? "R1$(T1):GOTO6100
6094 R1$(T1)=RS$
6100 INPUT"KENNUNG: ";KS$:IFKS$="*"THENPRINT"1KENNUNG: ? "K1$(T1):GOTO6110
6104 K1$(T1)=KS$
6110 PRINT:PRINTN1$(T1)TAB(3)A1$(T1):PRINTTAB(3)R1$(T1)TAB(20)K1$(T1)
6120 GETT$:IFT$=""THEN6120
6130 IFT$="*"THENRETURN
6140 GOTO6120
7000 REM ////////////////////////////////////////////////////////////////////////
7002 PRINT"3LIST ZITATE: VON,,BIS: ";:INPUTZ$
7004 IFZ$="*"THENRETURN
7010 PRINT:L=LEN(Z$):FORK=1TOL:C$=MID$(Z$,K,1):IFC$="-"THEN7040
7020 NEXTK
7040 K1$=LEFT$(Z$,L-K):K2$=RIGHT$(Z$,L-K):K1=VAL(K1$):K2=VAL(K2$)
7050 FORI=K1TOK2
7060 PRINTN1$(I)TAB(3)A1$(I):PRINTTAB(3)R1$(I)TAB(15)K1$(I):NEXTI
7070 GETT$:IFT$=""THEN7070
7080 IFT$<>"*"THEN7070
7090 RETURN
8000 REM ////////////////////////////////////////////////////////////////////////
```

```
8010 PRINT"3PRINT PAPER":PRINT
8800 OPEN5,5,1:PRINT#5,"-":FORG=1TO9:PRINT#5:NEXTG
8810 FORI=1TON1
8820 IT$="                ":I$=STR$(I):IT$=LEFT$(IT$,LEN(IT$)-LEN(I$))+I$
8830 PRINT#5,IT$;" : "A1$(I):PRINT#5,"                    "R1$(I)"    "K1$(I)
8840 UE=I/26-INT(I/26):IFUE<>0THEN8860
8850 FORG=1TO9:PRINT#5:NEXTG:PRINT#5,"-":FORG=1TO9:PRINT#5:NEXTG
8860 NEXTI
8870 UE=UE-1:FORG=1TO26-UE+9:PRINT#5:NEXTG:PRINT#5,"-"
8880 CLOSE5:RETURN
9000 REM ////////////////////////////////////////////////////////////////////
9012 PRINT"3PRINT TAPE ? (J)":PRINT
9014 GETT$:IFT$=""THEN9014
9016 IFT$="*"THENRETURN
9018 IFT$<>"J"THEN9014
9019 PRINT"PRINT TAPE: KASETTE EINLEGEN !"
9020 N1=VAL(N1$(N1)):N1$=STR$(N1):OPEN1,1,1:PRINT#1,N1$;CHR$(13):PRINT:PRINTN1$
9030 PRINT:FORI=1TON1
9040 PRINT#1,N1$(I);CHR$(13):PRINTN1$(I)
9050 PRINT#1,A1$(I);CHR$(13):PRINTTAB(3)A1$(I)
9060 PRINT#1,R1$(I);CHR$(13):PRINTTAB(3)R1$(I);
9070 PRINT#1,K1$(I);CHR$(13):PRINTTAB(15)K1$(I)
9080 NEXTI:CLOSE1
9090 GETT$:IFT$=""THEN9090
9100 IFT$="*"THENRETURN
9110 GOTO9090
10000 REM ////////////////////////////////////////////////////////////////////
10010 PRINT"3SHIFT ZITATE: AB ...  UM ...":PRINT
10020 INPUT"SHIFT AB ...";Z1$:IFZ1$="*"THENRETURN
10030 PRINT"2":S1=VAL(Z1$)
10040 PRINT"NR"S1" = "TAB(3)A0$(S1):PRINTTAB(8)R0$(S1)"  "K0$(S1)
10050 PRINT:INPUT"UM ...";Z2$:S2=VAL(Z2$):PRINT"2"
10060 PRINT"WIRD ZU NR."S1+S2",ERHOEHT UM"S2
10070 PRINT:PRINT"OK ?"
10080 GETT$:IFT$=""THEN10080
10090 IFT$="*"THENRETURN
10100 IFT$<>"J"THEN10080
10110 RA=N1+S2:RE=S1:RS=-1:IFS2<0THENRA=S1:RE=N1-S2:RS=1
10120 SH=0:FORI=N1-RSTON1+S2STEPRS*(-1)
10130 IFA1$(I)=""THEN10152
10140 SH=1:PRINT:PRINT"ACHTUNG: UEBERSCHREIBE NR."I"2":PRINTTAB(3)A1$(I)
10150 PRINTTAB(3)R1$(I)TAB(15)K1$(I)
10152 NEXTI
10154 IFSH=0THEN10200
10156 PRINT:PRINT"UEBERSCHREIBUNGEN OK ?"
10160 GETT$:IFT$=""THEN10160
10170 IFT$="*"THENRETURN
10180 IFT$<>"J"THEN10160
10200 FORI=RATORESTEPRS
10210 N1$(I)=STR$(I):A1$(I+S2)=A1$(I):R1$(I+S2)=R1$(I):K1$(I+S2)=K1$(I)
10220 A1$(I)="":R1$(I)="":K1$(I)=""
10230 IFS2<0ANDI>RATHENN1$(I)=""
```

```
10240 NEXTI
10250 RETURN
11000 REM ////////////////////////////////////////////////////////////////////
11002 PRINT"3MERGE TAPE ? (J)"
11004 GETT$:IFT$=""THEN11004
11006 IFT$="*"THENRETURN
11008 IFT$<>"J"THEN11004
11010 OPEN1,1,0:INPUT#1,T0$:T0=VAL(T0$):PRINT"3"T0:PRINT
11020 FORI=1TOT0
11025 INPUT#1,T$:PRINTT$;:N0$(N1+I)=STR$(N1+VAL(T$)):N1$(N1+I)=N0$(N1+I)
11030 INPUT#1,A0$(N1+I):PRINTTAB(3)A0$(N1+I):A1$(N1+I)=A0$(N1+I)
11040 INPUT#1,R0$(N1+I):PRINTTAB(3)R0$(N1+I):R1$(N1+I)=R0$(N1+I)
11050 INPUT#1,K0$(N1+I):PRINTTAB(15)K0$(N1+I):K1$(N1+I)=K0$(N1+I)
11080 NEXTI:CLOSE1:N1=N1+T0:REM !!!!!!!!!!!!!!!!!
11090 GETT$:IFT$=""THEN11090
11100 IFT$="*"THENRETURN
11110 GOTO11090
12000 REM ////////////////////////////////////////////////////////////////////
12010 PRINT"3DOUBLE - TEST"
12020 J=0:FORH=1TON1-1:FORI=H+1TON1
12030 IFA1$(H)=A1$(I)ORK1$(H)=K1$(I)THENDT(J,1)=H:DT(J,2)=I:J=J+1
12040 NEXTI,H:DZ=J:IFDZ>1THEN12090
12050 PRINT"3EX. KEINE ZITATE DOPPELT !"
12060 GETT$:IFT$=""THEN12060
12070 IFT$="*"THENRETURN
12080 GOTO12060
12090 PRINT:PRINT"ACHTUNG: EX. DOPPELT:":PRINT
12100 FORJ=1TODZ
12110 X=DT(J,1):PRINTX"="DT(J,2)":"A1$(X):PRINTR1$(X)" "K1$(X)
12120 NEXTJ:PRINT"DOUBLE - DELETE ? (J/N)"
12130 GETT$:IFT$=""THEN12130
12140 IFT$="N"ORT$="*"THENRETURN
12150 IFT$<>"J"THEN12130
12160 VZ=0:FORJ=1TODZ:I=DT(J,2)-VZ:FORH=ITON1
12170 A1$(H)=A1$(H+1):R1$(H)=R1$(H+1):K1$(H)=K1$(H+1)
12180 NEXTH:A1$(N1)="":R1$(N1)="":K1$(N1)="":N1=N1-1
12190 VZ=VZ+1:NEXTJ:PRINT:PRINT"READY"
12200 GETT$:IFT$=""ORT$<>"*"THEN12200
12210 RETURN
```

L E B E N S L A U F

Persönliche Daten:

Reinhard Hierl

8000 München 70, Haseneystr. 3

geboren: 18.01.46. in Straubing

Schulbildung:

1952 - 56	Volksschule Straubing
1956 - 58	Ludwigs-Oberrealschule Straubing
1958 - 66	Erasmus-Grasser-Gymnasium München (Abitur 1966)

Studium:

1966 - 75	Physikstudium an der Universität München
1972 - 75	Diplomarbeit in Röntgenphysik
1975	Diplomhauptprüfung
1976	Beginn einer Doktorarbeit am Physikalisch-Chemischen Institut der Universität München

Berufliche Tätigkeit:

1984	Beginn einer Prüfertätigkeit am Deutschen Patentamt (Kältetechnik, Optik)